



Irradiation de molécules biologiques (bases de l'ADN et de l'ARN) par impact de protons dans le domaine de vitesse du pic de Bragg (20-150 keV/uma)

Jean Tabet

► To cite this version:

Jean Tabet. Irradiation de molécules biologiques (bases de l'ADN et de l'ARN) par impact de protons dans le domaine de vitesse du pic de Bragg (20-150 keV/uma). Physique [physics]. Université Claude Bernard - Lyon I, 2007. Français. NNT: . tel-00341551

HAL Id: tel-00341551

<https://theses.hal.science/tel-00341551>

Submitted on 25 Nov 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



N° d'ordre 216-2007
LYCEN – T 2007-29

Thèse

présentée devant

l'Université Claude Bernard Lyon-I

pour l'obtention du

DIPLOME de DOCTORAT
Spécialité : Interaction Particules Matières

(arrêté du 7 août 2006)

par

Jean TABET

**Irradiation de molécules biologiques (bases de l'ADN et de l'ARN)
par impact de protons dans le domaine de vitesse du pic de
Bragg (20-150 keV/uma)**

Soutenue le 7 novembre 2007
devant la Commission d'Examen

Jury :	M.	L.	Adoui	
	Mme	F.	Chilla	
	M	N.V.	de Castro Faria	Président du jury et Rapporteur
	M.	M.	Farizon	Directeur de thèse
	M.	S.	Ouaskit	Rapporteur
	Mme	M.	Stern	

Année 2007-2008
N° d'ordre 216-2007

THESE

présentée

devant l'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

pour l'obtention

du DIPLOME DE DOCTORAT

(arrêté du 7 août 2006)

Présentée et soutenue publiquement le 07 novembre 2007

par

M. Jean TABET

**TITRE : Irradiation de molécules biologiques (bases de l'ADN et de l'ARN) par impact
de protons dans le domaine de vitesse du pic de Bragg (20-150 keV/uma)**

Directeur de thèse : Professeur Michel FARIZON

JURY :	M.	L.	ADOUI	
	Mme	F.	CHILLA	
	M.	N.V.	DE CASTRO FARIA	Rapporteur et Président du jury
	M.	M.	FARIZON	
	M.	S.	OUASKIT	Rapporteur
	Mme	M.	STERN	

Remerciements

J'adresse mes premiers remerciements à madame Bernadette Farizon, directrice du groupe de recherche Interaction Particules Matière, de m'avoir accueilli dans cette unité de recherche au sein de l'Institut de Physique Nucléaire de Lyon IPNL et de m'avoir conseillé et orienté tout au long de la période ma thèse.

Je remercie vivement monsieur Michel Farizon, professeur, et directeur de ma thèse, pour sa responsabilité et sa disponibilité qui ont guidé attentivement l'évolution de mon travail.

Je tiens particulièrement à remercier monsieur Saïd Ouaskit, professeur, avec qui j'ai eu l'occasion de collaborer et pour avoir accepté de faire partie du jury en tant que rapporteur.

J'adresse également mes sincères remerciements à monsieur Nelson Velho De Castro Faria, professeur, d'avoir accepté d'être rapporteur et puis président du Jury d'évaluation.

Je remercie autant monsieur Lamri Adoui, professeur, madame Francesca Chilla, maître de conférence, et madame Martine Stern, professeur, d'avoir accepté de faire partie du jury.

J'exprime aussi ma sincère reconnaissance envers monsieur Sam Eden, post-doctorant, madame Sandrine Lapuerta, ATER, pour leur aide et leurs conseils pratiques.

Je remercie aussi l'ensemble du personnel technique et surtout monsieur Raphael Fillol et monsieur Rodolphe Della Negra de m'avoir supporté et aidé sur le plan expérimental.

J'associe à ces remerciements l'ensemble des thésards et stagiaires que j'ai rencontrés au sein du laboratoire.

Résumé

L'étude de l'ionisation de molécules biologiques, bases de l'ADN et de l'ARN, par impact de protons d'énergie comprise entre 20 et 150 keV/uma a été l'enjeu principal de ce travail. Les expériences développées au cours de cette étude ont permis, d'une part, d'étudier la fragmentation de l'uracile, la thymine, l'adénine et la cytosine sous impact de protons, et d'autre part, de développer une méthode de mesure de section efficace absolue des processus d'ionisation mis en jeu au cours de l'interaction proton et molécule-cible.

Dans une première étape, le dispositif expérimental développé a permis de séparer les contributions des deux processus d'ionisation de la molécule cible : l'ionisation directe et l'ionisation par capture électronique. Les spectres de masse correspondants, analysés événement par événement, ont été mesurés. Pour l'uracile, les rapports de branchement de ces deux processus ont été mesurés en fonction de la vitesse du projectile.

Dans une deuxième étape, nous avons développé la mesure de sections efficaces absolues pour le processus de capture électronique. Le taux de production d'atomes neutres par rapport au nombre de protons incidents a été mesuré pour les quatre molécules biologiques étudiées : uracile, cytosine, thymine et adénine, et ceci, pour différentes températures d'évaporation. Ce taux de production d'atomes neutres varie en fonction de l'épaisseur de cible traversée par le faisceau de protons. Par conséquent, un dispositif de dépôt a été développé pour caractériser la densité moléculaire du jet gazeux des différentes bases étudiées. L'étude théorique et expérimentale du débit total d'effusion et du profil du jet gazeux des molécules concernées a permis de déduire l'épaisseur de cible traversée par le faisceau de protons. Ainsi, la section efficace absolue d'ionisation des quatre molécules biologiques isolées sous impact de protons d'énergie de 80 keV/uma a été déterminée. Ce travail représente à notre connaissance une première mesure expérimentale de section efficace absolue du processus d'ionisation de bases de l'ADN et de l'ARN par impact de protons dans le domaine de vitesse du pic de Bragg.

Abstract

The aim of this work was to study the ionization of DNA and RNA base molecules by proton impact at energies between 20 and 150 keV / amu. The experiments developed over the course of this project made it possible not only to study the fragmentation of uracil, thymine, adenine, and cytosine, but also to measure absolute cross sections for different ionization processes initiated by proton interactions with these important biological molecules.

Firstly, the experimental system enabled the contributions of two key ionization processes to be separated: direct ionization and electron capture. The corresponding mass spectra were measured and analyzed on an event-by-event basis. For uracil, the branching ratios for these two processes were measured as function of the projectile velocity.

Secondly, we have developed a system to measure absolute cross sections for the electron capture process. The production rate of neutral atoms compared to protons was measured for the four biological molecules: uracil, cytosine, thymine, and adenine at different vaporization temperatures. This production rate varies as a function of the thickness of the target jet traversed by the protons. Accordingly, a deposit experiment was developed in order to characterize the density of molecules in the targeted gas jets. Theoretical and experimental study of the total effusion and density-profile of the gaseous molecular beams enabled us to deduce the thickness of the target jets traversed by the protons. Thus it was possible to determine absolute cross sections for the ionization of each of the four isolated biological molecules by 80 keV protons impact. To our knowledge, this work provides the first experimental absolute cross sections for DNA and RNA base ionization processes initiated by proton impact in the velocity range corresponding to the Bragg peak.

Table des matières

INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE 1.....	5
1 EFFETS DES RAYONNEMENTS IONISANTS SUR LA MATIERE VIVANTE	6
1.1 CHRONOLOGIE DES EVENEMENTS INDUITS PAR LE DEPOT D'ENERGIE.....	7
1.2 AU DELA DE LA DOSE DEPOSEE.....	9
1.3 CHOIX DES MOLECULES BIOLOGIQUES	10
1.4 IONISATION DES BIOMOLECULES PAR IMPACT D'IONS	14
1.4.1 Impact de protons	14
1.4.2 Impact des ions lourds.....	17
1.5 IMPACT D'ELECTRONS.....	20
1.5.1 ADN (ARN) et ses nucléobases	20
1.5.2 Fragmentation de l'eau par impact d'électrons (< 20 eV)	22
1.5.3 Ionisation des molécules biologiques par impact d'électrons.....	24
1.6 CONCLUSION.....	26
1.7 TABLE DES FIGURES.....	27
1.8 BIBLIOGRAPHIE	28
CHAPITRE 2.....	31
2 FRAGMENTATION DE MOLECULES BIOLOGIQUES PAR IMPACT DE PROTONS.....	32
2.1 DESCRIPTION DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL.....	32

2.1.1	Production des ions chargés (source)	32
2.1.2	Formation du faisceau de protons	33
2.1.2.1	Mise en forme du faisceau	33
2.1.2.2	Définition du faisceau et système d'échantillonnage	34
2.1.3	La cible : base d'ADN ou d'ARN	35
2.1.3.1	Chambre de collision	35
2.1.3.2	Le jet gazeux de bases de l'ADN et de l'ARN	36
2.1.4	Détection de l'état de charge final du projectile	37
2.1.5	Identification des ions issus de la cible par mesure en temps de vol	38
2.1.5.1	Le dispositif du temps de vol	39
2.1.5.2	Plan de focalisation	39
2.1.5.3	Choix des potentiels	41
2.1.5.4	Estimation du temps de vol (TDV)	42
2.1.6	Système d'acquisition	43
2.1.6.1	Structure temporelle de l'acquisition	47
2.1.6.2	Chaîne électronique liée à la détection de l'état de charge final du projectile.....	46
2.1.6.3	Chaîne électronique liée à la détection des ions de la collision	47
2.1.6.4	Fonctionnement du TDC (Time-Digital-Converter)	48
2.1.6.5	Mesure du temps	49
2.1.6.6	Définition d'un événement et mesure du temps.....	50
2.1.6.7	Formation des spectres de masse	51
2.1.6.8	Programme d'acquisition	51
2.2	ANALYSE DES DONNEES	53
2.2.1	Les programmes d'analyse	53
2.2.1.1	Le programme anatdvura.f.....	53
2.2.1.2	Table d'événements « tabevt ».....	53
2.2.1.3	Le fichier « comptage » et le fichier « temps ».....	55
2.2.1.4	Le programme « transfo.f90 ».....	55
2.3	IONISATION DE BASES D'ARN ET D'ADN PAR IMPACT DE PROTONS (20-150 KEV)..	57
2.3.1	Ionisation de l'uracile ($C_4H_4N_2O_2$)	57
2.3.2	Ionisation de la thymine ($C_5H_6N_2O_2$).....	62
2.3.3	Ionisation de la cytosine ($C_4H_5N_3O$).....	68
2.3.4	Ionisation de l'adénine ($C_5H_5N_5$)	72
2.3.5	Rapport de branchement de capture électronique et d'ionisation directe de l'uracile	75
2.3.5.1	Séparation des processus : capture électronique et ionisation directe.....	75
2.3.5.2	Comparaison avec des résultats antérieurs.....	76
2.3.5.3	Contribution relative de l'ionisation directe et de la capture électronique.....	77
2.3.6	Rapport de branchement de capture électronique et d'ionisation directe des autres bases : thymine, cytosine et adénine	79
2.4	TABLE DES FIGURES.....	80
2.5	BIBLIOGRAPHIE	82

CHAPITRE 3.....85

3 MESURE DE LA SECTION EFFICACE ABSOLUE DE CAPTURE ELECTRONIQUE86

3.1	TAUX DE PRODUCTION D'ATOMES NEUTRES PAR RAPPORT AU NOMBRE DE PROTONS INCIDENTS	87
3.1.1	Capture électronique par un proton rapide	87
3.1.2	Approche expérimentale	88
3.1.3	Mesure expérimentale du taux de production d'atomes neutres par rapport au nombre de protons incidents	89
3.1.3.1	Conditions expérimentales.....	89
3.1.3.1. a	Description.....	90
3.1.3.1. b	Echantillonnage des mesures	90
3.1.3.1. c	Définition des échelles de comptage.....	91
3.1.3.2	Origine des entités dans la voie du faisceau.....	92
3.1.3.2. a	Identification des réactions d'ionisation	93
3.1.3.2. b	Entités détectées durant l'application des portes logiques paires	93
3.1.3.2. c	Entités détectées durant l'application des portes logiques impaires	94
3.1.3.3	Analyse des données	95
3.1.3.3. a	Normalisation des entités mesurées	95
3.1.3.3. b	Séparation des deux contributions : jet gazeux et gaz résiduel.....	96
3.1.3.3. c	Analyse des données bouffée par bouffée.....	97
3.1.3.3. d	Analyse des données cycle par cycle	99
3.1.3.4	Centrage du capillaire-jet sur le faisceau	100
3.1.3.4. a	Positionnement latéral du tube.....	101
3.1.3.4. b	Positionnement vertical du capillaire.....	101
3.1.3.5	Taux de production d'atomes neutres à température fixée	102
3.1.3.5. a	Stabilisation de la température.....	102
3.1.3.5. b	Résultats obtenus pour les quatre bases	103
3.1.3.5. c	Profil du jet gazeux en taux d'atomes neutres produits	105
3.2	CARACTERISATION DU JET DE BASE D'ADN OU D'ARN	107
3.2.1	Description théorique d'un jet effusif de vapeur.....	107
3.2.1.1	Méthode de Knudsen	107
3.2.1.2	Expression du flux angulaire et du flux total	107
3.2.1.2. a	Flux angulaire	107
3.2.1.2. b	Flux moléculaire total	109
3.2.1.3	Jet effusif à travers un capillaire	109
3.2.1.3. a	Caractéristiques de la cellule d'évaporation	109
3.2.1.3. b	Facteur de Clausing.....	110
3.2.1.4	Distribution angulaire du jet à travers un capillaire	111
3.2.1.4. a	Différents régimes d'écoulement d'une vapeur à travers un capillaire.....	111
3.2.1.4. b	Distribution angulaire du jet dans le cas du régime moléculaire	112
3.2.1.4. c	Distribution angulaire du jet dans le cas du régime intermédiaire.....	113
3.2.1.4. d	Plage de températures correspondant aux différents régimes d'écoulement ..	114
3.2.2	Description du dispositif expérimental	115
3.2.2.1	Chambre de dépôt	115
3.2.2.2	Système de refroidissement	115
3.2.2.3	Système d'acquisition de données	117
3.2.2.4	Système de dépôt de masse.....	117

3.2.2.4. a	Débit total et densité locale du jet.....	119
3.2.3	Mesure de dépôt de masse par unité de temps	122
3.2.3.1	Estimation de l'erreur sur la mesure de masse.....	123
3.2.3.2	Estimation de la proportion de molécules déposées par rapport à celles évaporées	125
3.2.3.3	Taux de dépôt de masse de l'uracile	127
3.2.3.4	Taux de dépôt de masse de la thymine.....	128
3.2.3.5	Taux de dépôt de masse de l'adénine.....	129
3.2.3.6	Taux de dépôt de masse de la cytosine	130
3.2.3.7	Comparaison de taux de dépôt des quatre bases	131
3.2.4	Mesure de l'enthalpie de sublimation	133
3.2.5	Etude optique du profil des dépôts	136
3.2.5.1	Dépôt à faible épaisseur	136
3.2.5.2	Interférence produites sur une lame mince	137
3.2.5.3	Présentation de la méthode expérimentale.....	140
3.2.5.3. a	Numérisation des anneaux de couleur	140
3.2.5.3. b	Traitement des images	140
3.2.5.3. c	Détermination des intensités RVB (Matlab).....	141
3.2.5.3. d	Mesure de l'épaisseur du dépôt.....	142
3.2.5.3. e	Etalonnage de l'appareil photo	143
3.2.5.3. f	Détermination de l'ordre d'interférence	147
3.2.5.3. g	Normalisation par rapport à l'ordre maximal d'interférence	149
3.2.5.3. h	Normalisation par rapport au temps de dépôt	150
3.2.5.4	Résultats.....	152
3.2.5.4. a	Dépôt à faible épaisseur des bases : uracile, adénine et cytosine.....	152
3.2.5.4. b	Dépôt à faible épaisseur de thymine	156
3.2.5.4. c	Distribution des molécules déposées	158
3.2.5.4. d	Mesure optique de la masse volumique de dépôt	161
3.2.6	Comparaison des distributions d'épaisseur mesurées avec celles calculées à partir de la distribution angulaire du jet de régime intermédiaire.....	164
3.2.6.1	Profil théorique du dépôt de molécules sur la plaque de dépôt.....	164
3.2.6.2	Comparaison entre le profil d'épaisseur mesuré optique et les différentes expressions théoriques	167
3.3	MESURES DE SECTIONS EFFICACES ABSOLUES	174
3.3.1	Principe de mesure de la section efficace.....	174
3.3.2	Modélisation simple de la densité du jet	177
3.3.3	Calcul des sections efficaces à partir du profil théorique d'écoulement du régime intermédiaire.....	180
3.3.3.1	Calcul de la densité de molécules dans le jet de vapeur.....	180
3.3.3.2	Résultats.....	181
3.3.4	Calcul des sections efficaces à partir du profil d'épaisseur mesuré optiquement....	182
3.3.4.1	Calcul de l'épaisseur à partir des profils des dépôts minces	182
3.3.4.2	Résultats.....	186
3.3.5	Bilan et conclusion sur la valeur absolue de la section efficace de capture électronique	187
3.4	TABLE DES FIGURES.....	189
3.5	BIBLIOGRAPHIE	193

CONCLUSION.....197

ANNEXES.....201

Introduction

Les effets intervenant dans la matière vivante suite à son exposition aux rayonnements ionisants représentent un des axes majeurs de la recherche en radiobiologie où l'on cherche à comprendre les mécanismes conduisant aux effets biologiques liés à l'action de particules ionisantes, tels que la mort cellulaire (appelée inactivation cellulaire) ou les transformations cellulaires [1].

Les progrès réalisés au cours des vingt dernières années, et notamment grâce à l'utilisation de grands instruments tels que les accélérateurs d'ions [2], ont permis de mettre en évidence des résultats importants, qui sont d'un grand intérêt aussi bien en physique qu'en biologie [3]. Ces accélérateurs ont permis de développer des études, à l'échelle cellulaire, sur l'inactivation cellulaire par impact ionique. Le principe est d'étudier la fraction de cellules survivant à une irradiation en fonction de deux paramètres : la dose et le transfert d'énergie linéique (TEL). La dose correspond à la quantité d'énergie absorbée par unité de masse du milieu traversé, elle s'exprime en Gray : $1 \text{ Gy} = 1 \text{ J/kg}$. Elle dépend d'une part, de la nature, de l'intensité et de l'énergie incidente du faisceau, et d'autre part, du temps d'exposition de la cellule à l'irradiation. Quant au TEL, (dépendant de la nature de la particule incidente et de son énergie cinétique) il correspond au pouvoir d'arrêt d'une particule dans un milieu, il s'exprime en $\text{keV}/\mu\text{m}$. Ces travaux de recherche s'intéressent alors sur la relation entre l'inactivation cellulaire et le TEL moyen de la particule au niveau du noyau cellulaire [4]. Il devient possible donc, pour une particule donnée, d'étudier la dépendance du taux de survie avec l'énergie cinétique moyenne de la particule incidente dans le noyau cellulaire.

Cependant, de nombreuses questions restent encore aujourd'hui ouvertes, nécessitant des investigations sur les actions des radiations non seulement au niveau tissulaire ou cellulaire mais aussi au niveau moléculaire. En effet, l'inactivation cellulaire n'est que le résultat ultime d'une longue chaîne d'altérations de différentes natures (physiques, chimiques et biologiques). L'étape physique concerne les interactions des particules incidentes avec certaines molécules du milieu. Ainsi, l'étude de la première phase dans cette chaîne de processus devient capitale pour comprendre et interpréter l'ensemble des processus intervenant dans les étapes postérieures. Un des enjeux est de comprendre la dynamique du système subséquente à l'excitation ou l'ionisation de molécules dans le noyau cellulaire.

La nécessité d'appréhender les effets des radiations au niveau moléculaire est apparue très récemment. En effet, il est dorénavant possible non seulement d'isoler en phase vapeur des molécules d'intérêt biologique mais aussi de produire et de caractériser en laboratoire des agrégats de ces molécules (e.g., nucléobases solvatées avec des molécules d'eau [5]). De ce fait, les agrégats moléculaires sont des systèmes tout à fait prometteurs et adaptés pour réaliser de telles études.

Le groupe Interaction Particules Matière (IPM) de l'Institut de Physique Nucléaire de Lyon (IPNL) développe un dispositif d'irradiation d'agrégats biologiques (DIAM) en phase gazeuse pour étudier les mécanismes résultants de l'ionisation dans un système biomoléculaire : fragmentation, capture électronique dissociative, réactivité par impact de protons. La gamme d'énergie du faisceau de protons incidents varie entre 20 et 150 keV, correspondant au domaine d'énergie du pic de Bragg. Ce dernier correspond à un maximum de dépôt d'énergie à la fin de parcours du projectile et donc à un maximum de dégâts biologiques. L'enjeu principal est d'irradier non seulement une molécule isolée mais aussi une molécule entourée d'autres molécules, des molécules d'eau par exemple. Ce dispositif permettra la mesure de sections efficaces absolues pour caractériser les gerbes d'ionisation, l'émission d'électrons, la production de radicaux libres, la production de fragments chargés. Ces mesures contribueront à l'identification des mécanismes des dommages radio-induits et à la compréhension de l'action de certaines molécules sur la radiosensibilité.

Dans cette perspective, l'étude de la fragmentation de molécules biologiques isolées (eau, bases de l'ADN ou de l'ARN) en phase gazeuse par impact de protons a été initiée [4, 6] par le groupe IPM. Par ailleurs, la mesure des sections efficaces absolues des processus induits par l'impact de protons sur ces nano-systèmes constitue une avancée majeure notamment pour quantifier la dose déposée dans les modèles dosimétriques.

Afin de déterminer les sections efficaces absolues des processus des molécules biologiques isolées sous l'impact de protons, nous avons développé un dispositif dans le but de caractériser la densité moléculaire du jet gazeux de molécules de base d'ADN et de mesurer l'épaisseur de cible traversée par le faisceau de protons. Nous avons ainsi pu en déduire une mesure de section efficace absolue de capture électronique par impact de protons (80 keV) sur les biomolécules : uracile, thymine, cytosine and adénine. Ces mesures associées aux mesures de rapport de branchement entre les différents processus d'ionisation observés permettent de déduire la section efficace absolue d'ionisation des quatre bases étudiées.

Ce mémoire de thèse est construit en trois chapitres :

Le premier chapitre présente les effets des rayonnements ionisants dans la matière biologique et les travaux des différents laboratoires qui développent des études sur l'ionisation de molécules biologiques par impact de protons, d'ions lourds et d'électrons.

Dans le deuxième chapitre nous décrivons le dispositif expérimental et nous présentons les résultats sur la fragmentation des quatre bases : uracile, cytosine, thymine et adénine. Dans le même chapitre, les processus d'ionisation directe et d'ionisation par capture électronique seront définis et quantifiés en mesurant leur rapport de branchement par rapport à l'ionisation totale.

Le chapitre 3 décrit les étapes de la détermination de la section efficace absolue de capture électronique pour l'impact de protons incidents (80 keV) sur les bases étudiées les molécules étant isolées en phase gazeuse. Nous commençons par présenter les mesures du taux de production d'atomes d'hydrogène par rapport au nombre de protons incidents traversant le jet gazeux de chacune des bases à différentes températures stables. Nous présentons ensuite la caractérisation du jet gazeux de base d'ADN et d'ARN dans le but de déterminer l'épaisseur de la cible traversée par le faisceau de protons. Les mesures de masse des dépôts permettent de déterminer le débit total des molécules évaporées. L'analyse par mesures interférométrique de l'épaisseur de dépôt de faible épaisseur permet la caractérisation expérimentale du profil du jet gazeux. Nous terminons, enfin, ce chapitre par la présentation des résultats de la section efficace absolue d'ionisation par capture électronique des quatre bases ainsi que les sections efficaces totales d'ionisation déduites de ces mesures.

Bibliographie

1. *M. Tubiana, J. Dutreix, P. Jockey, Bases Physiques de la radiothérapie et de la radiobiologie, 1963, Paris : Masson et Cie.*
2. *M. Belli, R. Cherubini, G. Galeazzi, S. Mazzucato, G. Moschini, O. Sapora, G. Simone, M. A. Tabocchini, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. A256 (1987) 576.*
3. *C. Champion, Thèse de Doctorat, Université Denis Diderot, 1999.*
4. *F. Gobet, S. Eden, B. Coupier, J. Tabet, B. Farizon, M. Farizon, M. J. Gaillard, M. Carré, S. Ouaskit, T. D. Märk, and P. Scheier, Phys. Rev. A 70 (2004) 062716.*
5. *C. Desfrancois, H. Abdoul-Carime and J.P. Schermann J. Chem. Phys. 104, 19, 7792 (1996).*
6. *F. Gobet, S. Eden, B. Coupier, J. Tabet, B. Farizon, M. Farizon, M. J. Gaillard, S. Ouaskit, M. Carré, and T. D. Märk, Chem. Phys. Lett. 421 (2006) 68*

CHAPITRE 1

EFFETS DES RAYONNEMENTS IONISANTS SUR LA MATIERE VIVANTE

1 Effets des rayonnements ionisants sur la matière vivante

L'interaction rayonnement-matière est impliquée dans des domaines de recherche aussi variés tels que la planétologie [1], la nano-lithographie [2], l'industrie alimentaire [3] ou encore la radiobiologie [4, 5]. En effet, lorsqu'un rayonnement pénètre dans la matière, il survient une succession d'événements aboutissant, à la modification, désirée ou non, des propriétés du milieu irradié.

Dans le cas spécifique d'une matière biologique, e.g., cellule vivante, cette altération, lorsqu'elle n'est pas corrigée, peut entraîner à long terme, l'apparition d'aberrations chromosomiques pouvant entraîner des mutations, cancers ou la mort cellulaire. Paradoxalement, la radiation est aussi utilisée pour traiter certaines maladies génétiques (cancers) : la radiothérapie. Ainsi, il est désirable de comprendre en détail l'action des rayonnements ionisants sur le milieu biologique, tant sur le plan macroscopique que moléculaire, afin de pouvoir mieux prédire et de contrôler ses effets.

Dans ce chapitre, nous présenterons les événements chronologiques subséquents au dépôt d'énergie dans un milieu vivant. Puis nous passerons en revue les différentes investigations réalisées jusqu'à présent dans le but de mieux comprendre la physique et la physico-chimie induites par les rayonnements ionisants. Nous nous intéresserons plus particulièrement à l'étude de deux types de particules spécifiques : les ions et les électrons.

1.1 Chronologie des événements induits par le dépôt d'énergie

La chronologie séquentielle des événements subséquents au dépôt d'énergie dans un milieu irradié est représentée ci-dessous, sur la figure 1-1. On en relève cinq phases de durées inégales :

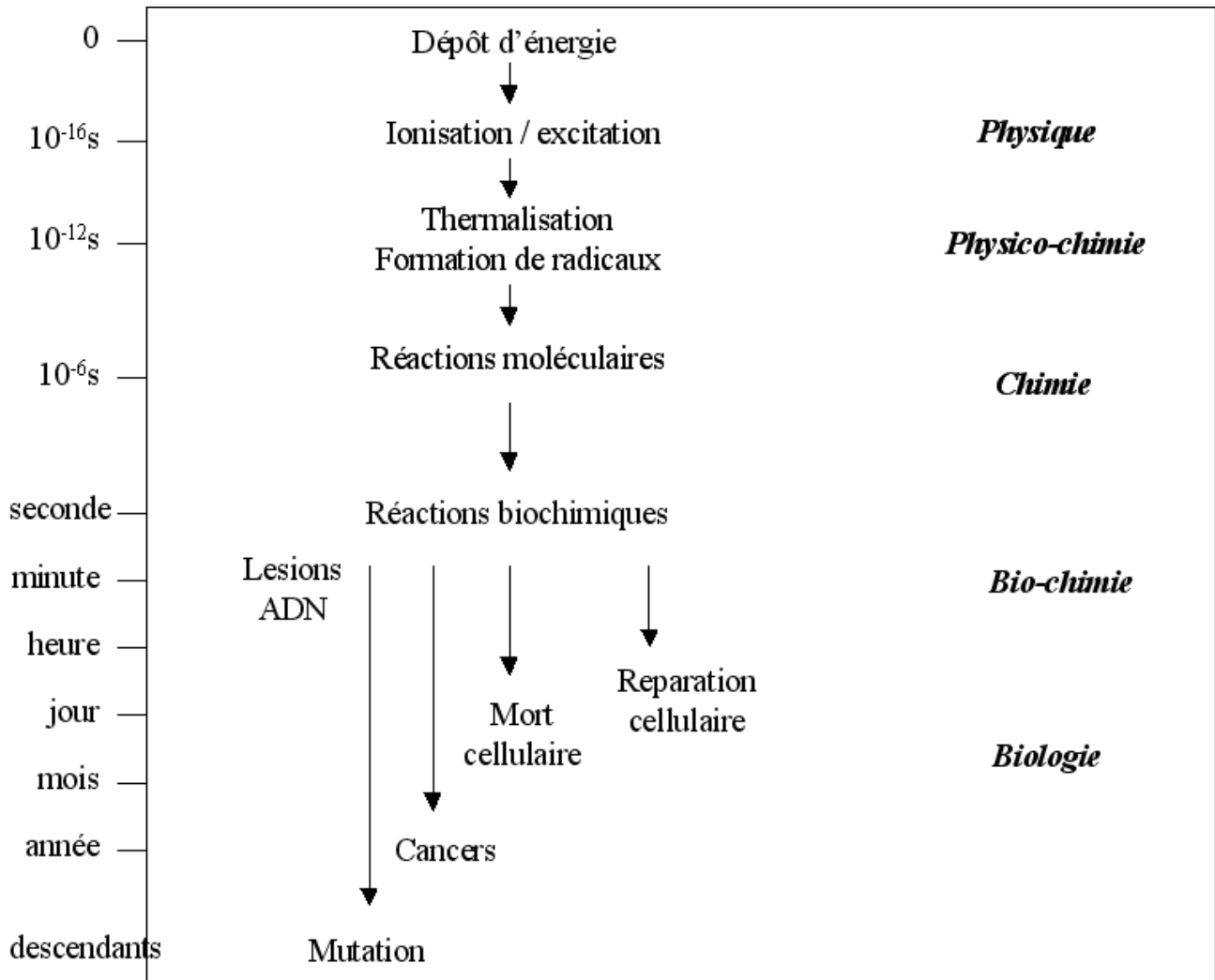


Figure 1-1 : Chronologie des effets à la suite d'une irradiation de la matière biologique [6].

Le processus physique de durée très courte ($t < 10^{-16}$ s) correspond aux premiers instants après le dépôt d'énergie. Il se traduit par la formation d'espèces excitées et ionisées (ions, électrons) dans le plasma cellulaire et l'ADN et entraîne ainsi une première altération des biomolécules par effet direct.

L'effet physico-chimique qui a lieu pendant la période de temps $10^{-16} \text{ s} < t < 10^{-12} \text{ s}$, durant laquelle les différents produits de l'interaction des rayonnements avec le plasma cellulaire atteignent la température du milieu : c'est le processus de thermalisation qui conduit à la formation d'espèces secondaires tels que les radicaux libres (e.g. OH^\bullet , H^\bullet) et des électrons thermalisés puis hydratés e^-_{aq} .

L'effet chimique ($10^{-12} \text{ s} < t < 10^{-6} \text{ s}$) au cours duquel les différentes espèces secondaires produites diffusent et réagissent entre elles. A la microseconde qui suit l'interaction, la distribution des espèces présentes a ainsi atteint un état stationnaire au sein du milieu.

L'effet biochimique qui survient au delà de la micro-seconde ($t \geq 10^{-6} \text{ s}$). Il s'agit de l'altération chimique des molécules biologiques par les radicaux libres. Toutefois, il est à noter que durant cette phase, des processus enzymatiques de réparation interviennent afin de « corriger » les altérations produites.

Enfin, à des temps infiniment longs (jour, semaine, mois, ans), peuvent apparaître des séquelles biologiques telles que la mutation, les cancers et la mort cellulaire.

Dans la suite de ce mémoire, notre étude se portera essentiellement sur les processus physique et physico-chimique.

1.2 Au delà de la dose déposée

Les processus physiques et physico-chimiques subséquents au dépôt d'énergie dans un organisme vivant, entraînant des lésions complexes et parfois létales, sont encore mal connus. Pourtant, par exemple, l'efficacité dans le traitement des cancers est particulièrement basée sur le calcul de la dose (Gray/Kg) à déposer dans l'organe contaminé, indépendamment de l'effet de l'énergie et de la nature du rayonnement ionisant incident. L'énergie cinétique des particules ionisantes décroît en fonction de la profondeur de pénétration dans le milieu. Plus spécifiquement pour les ions, il a été montré que celle-ci atteint une valeur ≤ 100 keV. Le transfert d'énergie linéique TEL est maximal et correspond au maximum de dégâts générés dans la matière vivante. Cette position optimale correspondant par ailleurs au pic de Bragg dont la profondeur dépend évidemment de l'énergie des entités incidentes. La valeur moyenne du TEL à l'échelle microscopique varie de moins de 1 keV/ μm pour les rayonnements électromagnétiques à plusieurs centaines de keV/ μm pour les ions lourds.

Or, les dommages sont caractérisés au niveau moléculaire par la modification de la structure de l'ADN cellulaire pouvant aller jusqu'à la cassure double brins de ce dernier [7, 8]. Ces détériorations peuvent provenir tant de l'impact de particules primaires, mais aussi bien des espèces secondaires produites comme les électrons, les radicaux libres et les ions multichargés issus de l'interaction avec le milieu entourant la cible. Ainsi, afin de mieux comprendre les altérations structurelles de l'acide nucléique, l'action des particules primaires et secondaires doit être étudiée à l'échelle moléculaire. On pourra, par la suite, identifier et quantifier les différents processus impliqués dans ces interactions.

Donc, au-delà du concept global de dose absorbée, qui quantifie l'énergie déposée, la technique de la micro-dosimétrie permet d'étudier la géométrie microscopique du dépôt d'énergie en découpant en très petits volumes l'espace autour de la trace de la particule ionisante. Cette approche facilite l'évaluation des dommages induits à l'ADN et contribue, en complément des recherches sur les mécanismes fondamentaux, à mieux expliquer l'action des rayonnements.

1.3 Choix des molécules biologiques

De nombreux systèmes moléculaires constituant l'organisme vivant peuvent, à priori, être étudiés : eau, acides (désoxy)ribonucléiques, protéines, lipides. Toutefois, l'eau et les acides (désoxy)ribonucléiques, i.e., ADN et ARN, représentent les espèces dominantes. En effet, l'eau est le constituant majoritaire de l'organisme vivant (80 %) et l'ADN contient tout le patrimoine génétique nécessaire à la survie de l'organisme biologique.

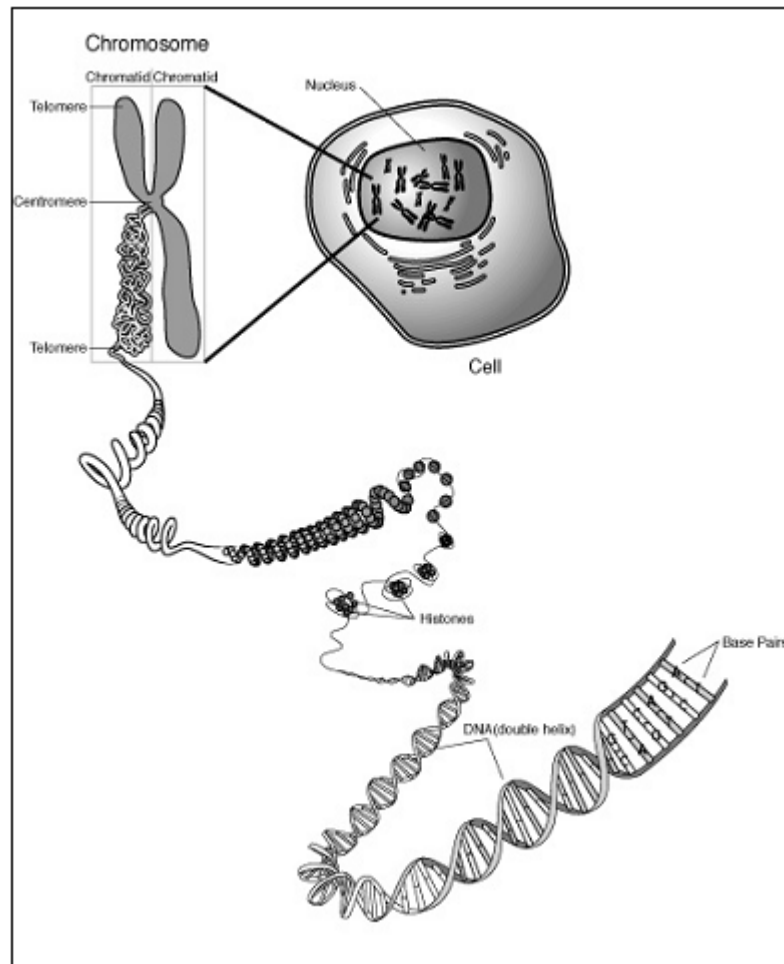


Figure 1-2 : Schéma représentant une cellule biologique et son constituant principal, l'ADN.

Structurellement, l'acide désoxyribonucléique, ADN, est constituée de deux brins liés l'un à l'autre formant une double hélice, chaque brin étant formé par une combinaison de quatre molécules élémentaires ou (nucléo)bases de l'ADN (figure 1-2). Chacune des

nucléobases est liée à un sucre ou ribose, formant un nucléoside. Les nucléosides peuvent être phosphorisés (nucléotides). C'est la liaison entre les différents nucléotides qui formera un des brins de l'acide nucléique [9].

Les quatre nucléobases sont répertoriées dans deux familles :

Pyrimidines :

Thymine (T) : la thymine ($C_5H_6N_2O_2$), schématisée par la figure 1-3-b, présente pratiquement la même structure du cycle aromatique de l'uracile composée de quatre atomes de carbone et deux atomes d'azote. Chacun de ces atomes est lié à un atome d'hydrogène à l'exception du cas des deux atomes de carbone 2 et 4 qui sont liés chacun à un atome d'oxygène par une double liaison et celui du carbone 5 lié avec un groupement méthyl, CH_3 . Ce qui fait que la masse molaire de la thymine est 126 uma. Elle peut être aussi appelée 5-méthyluracile.

Cytosine (C) : dans le cas de la cytosine ($C_4H_5N_3O$), la liaison double de l'atome d'oxygène (16 uma) avec l'atome de carbone 4 est remplacée par une liaison simple avec le groupe amine NH_2 de même masse molaire (figure 1-3-c). L'atome de carbone 4 effectue ainsi une liaison double avec l'atome d'azote qui ne possède pas cette fois une liaison simple avec un atome d'hydrogène. La cytosine est d'une masse molaire de 111 uma.

Purines :

Adénine (A) : l'adénine ($C_5H_5N_5$) présente une structure différente de celles des bases de la famille de pyrimidine (figure 1-3-d). Cette structure azotée et hétérocyclique est formée de deux anneaux composés d'atomes de carbone et d'azote. Aucun de ces atomes n'est lié à un atome d'oxygène. Cependant l'atome de carbone 6 est lié au groupe amine NH_2 . Le premier anneau hexagonal est lié au groupe méthylène CH_2N_2 par l'intermédiaire des deux atomes de carbone 4 et 5.

Guanine (G) : la guanine est la deuxième base de la famille de purines. Sa formule est $C_5H_5N_5O$. Cette base ne figure pas dans la figure 1-3 et ne fait pas partie de notre étude.

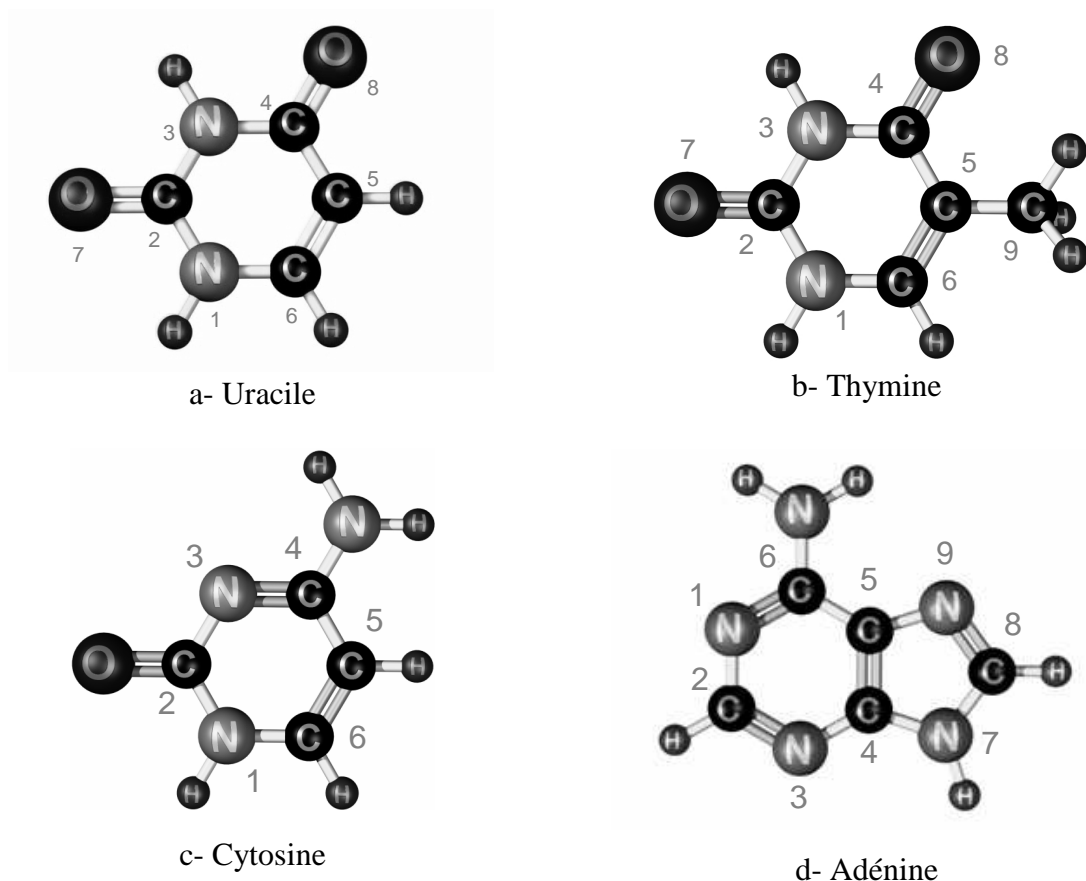


Figure 1-3 : Structure moléculaire de chacune des quatre bases à étudier : uracile, thymine, cytosine et adénine.

A ces nucléobases, on adjoint l'uracile (U) qui représente le pendant de la thymine pour l'ARN (figure 1-3-a). La forme géométrique de l'uracile ainsi que sa flexibilité ont été calculées sur la base MP2 et DFT [9]. Bien que l'uracile possède plusieurs formes tautomères, la forme illustrée dans la figure suivante est la seule à être identifiée en solution et en phase gazeuse [10, 11].

Au sein de la double hélice, la thymine ne peut être liée par liaison hydrogène qu'à l'adénine formant la « paire » A-T, de même que la cytosine à la guanine pour la « paire » C-G. C'est cette complémentarité qui assure la fidélité dans le processus de réplication de l'ADN.

Ces biomolécules d'intérêt biologique existent commercialement sous forme de poudre. Elles peuvent être isolées par évaporation, produisant ainsi un jet de molécules

(effusif ou supersonique) utilisable pour des expériences de collision [10-13]. L'évaporation des « nucléotides » ainsi que de segments d'ADN plus grands induisent une fragmentation thermique de ces chaînes. Les « nucléosides » sont en principe relativement fragiles à évaporer [14]. Toutefois, il a été montré que l'évaporation de la thymidine à 160°C produit des nucléosides intacts [11]. Les nucléobases uracile, thymine, cytosine et adénine, peuvent être, elles, évaporées à des températures proches de celles de décomposition ($\approx 200^\circ\text{C}$) permettant d'avoir une densité de molécules suffisante pour nos expériences.

Les travaux récents réalisés avec des microfaisceaux [15, 16] permettent de cibler l'irradiation sur différentes zones d'une cellule, le noyau, qui contient l'ADN ou au contraire uniquement le cytoplasme. Les travaux présentés ici sur les bases de l'ADN seront étendus ensuite à d'autres systèmes moléculaires cibles.

1.4 Ionisation des biomolécules par impact d'ions

Les réactions ion-molécules sont impliquées dans différents domaines tels que la science des radiations [17] et la nanolithographie 3D [18]. En sciences des radiations, les ions énergétiques proviennent de différentes origines. Issus de l'espace, l'action des rayons cosmiques peuvent être cruciale pour équipages de vols « long-courrier » [19] ou spatiaux habités [20]. Ils (i.e., proton, neutron, ions monochargés, alpha) peuvent aussi être produits à des fins thérapeutiques pour traiter le cancer : hadronthérapie. Dans ce cas, ces particules ionisantes traversent les tissus biologiques et déposent le maximum de leurs énergies à une profondeur caractérisée par le « pic de Bragg ». Cette profondeur spécifique dépendant de l'énergie de la particule initiale, implique deux avantages à cette technique : (1) la sélectivité du volume traité et (2) une efficacité pour des tumeurs localisées en profondeur [21].

Jusqu'à présent, il n'existe que très peu d'investigations sur les mécanismes régissant l'action des ions énergétiques au niveau moléculaires. Toutefois, les récentes avancées techniques ont permis d'isoler les molécules d'intérêt biologique [10, 22] et ainsi d'explorer plus en détail les processus réactionnels.

Nous reportons ici les récents résultats expérimentaux menées par plusieurs groupes de recherche internationaux sur l'impact des ions monochargés et multichargés sur les molécules biologiques afin de pouvoir quantifier l'effet de ces ions à l'échelle moléculaire. Nous présentons en premier lieu les travaux précurseurs réalisés à Lyon avec des protons, qui ont ensuite initié l'ensemble de ces études.

1.4.1 Impact de protons

Les premiers résultats sur l'impact de protons (20-150 keV) sur les molécules biologiques (eau, uracile) ont été étudiés par Coupier et al. [12]. Les ions du spectre de masse correspondant ont été détectés événement par événement en coïncidence avec l'état de charge final du projectile.

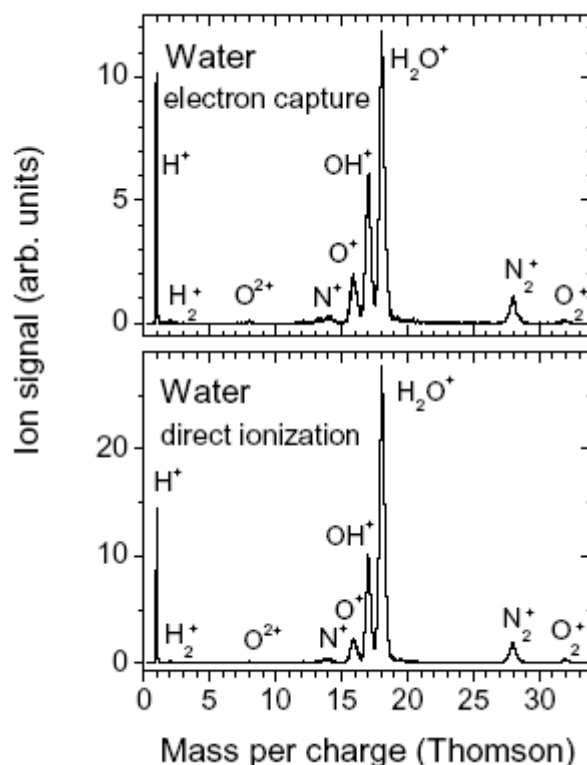


Figure 1-4 : Spectre de masse issu de l'ionisation de la molécule d'eau par impact de protons d'énergie entre 20 et 150 keV. Les événements de l'ionisation directe (bas) et de celle par capture électronique (haut) sont séparés [12].

La figure 1-4 présente le spectre de masse de l'ionisation de la molécule d'eau. Dans ce spectre, la contribution de l'ionisation directe (bas : le proton ne change pas d'état de charge) est séparée de celle par capture électronique (haut : le proton capture un électron pour devenir un atome d'hydrogène). Les ions issus de l'ionisation par capture électronique présentent une contribution relative plus importante que ceux issus du processus d'ionisation directe.

Dans une collaboration Lyon-Innsbruck, Coupier et al. [12] a également réalisé une étude comparative de l'impact de protons et d'électrons dans un même domaine d'énergie incidente sur l'uracile. Le spectre correspondant est présenté dans la figure 1-5-a.

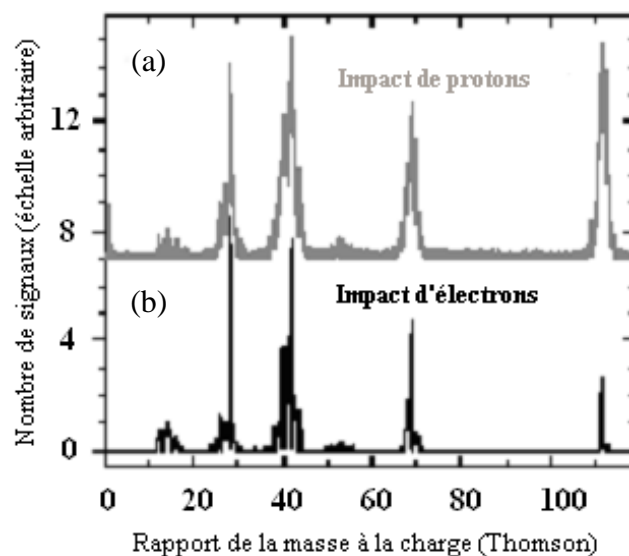


Figure 1-5 : Spectres de masse des ions produits de l'ionisation de l'uracile par impact de protons entre 20 et 150 keV (a) et par impact d'électrons à 200 eV (b) [12].

Les deux spectres montrent la même allure mais l'intensité relative de chaque pic du spectre de la figure 1-5-a diffère de celle des pics de la figure 1-5-b. La proportion relative de chaque canal de fragmentation est ainsi différente suivant le type du rayonnement ionisant proton ou électron. Ainsi, par exemple, on observe que la production relative de l'ion parent U^+ est plus importante par impact de protons que par impact d'électrons.

P. Moretto-Capelle et A. Le Padellec se sont intéressés à la caractérisation des électrons secondaires induits par impact de protons (25-100 keV) sur des molécules d'uracile afin de pouvoir extraire des mesures de section efficace absolue (i.e., DDCS Double Differential Cross Sections) [16]. La figure 1-6-a montre cette section efficace en fonction de l'énergie des électrons produits pour l'impact de protons d'énergie 100 keV (courbe bleue), 50 keV (courbe verte) et 25 keV (courbe rouge). Jusqu'à environ 50 eV, les courbes présentent un plateau entre 3 et $6 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2 \text{ eV}^{-1} \text{ sr}^{-1}$. Pour les hautes énergies du faisceau d'électrons, la section efficace décroît exponentiellement, ceci est prédictible par l'approximation de Bethe-Born [23, 24].

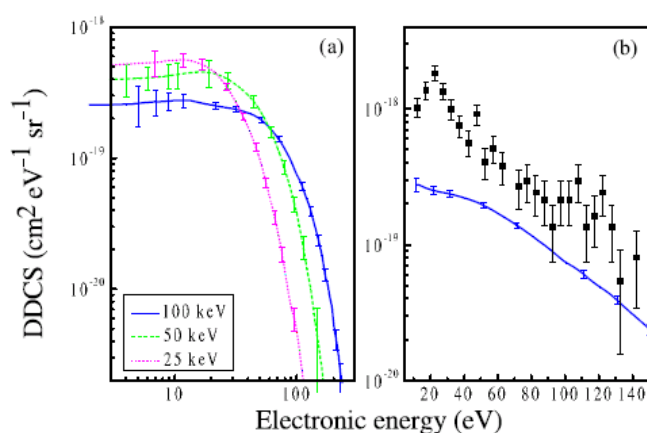


Figure 1-6 : a) DDCS en fonction de l'énergie des électrons détectés par un angle de 35° suite à l'impact de protons d'énergie 100 keV (bleu), 50 keV (vert) et 25 keV (rouge) sur l'uracile. b) les résultats expérimentaux (courbe bleue) sont comparés aux résultats de CTMC (carrés pleins) [16].

Les mesures expérimentales sont en bon accord avec la simulation Monte Carlo (figure 1-6-b, carrés) à l'exception de la structure calculée autour de 22 eV relevant de la statistique pour ce type de calcul [16].

1.4.2 Impact des ions lourds

De récentes investigations ont été menées afin de comprendre l'influence du processus de capture électronique et les dynamiques de fragmentation des molécules d'intérêt biologique par l'impact des ions multichargés, en particulier, par des ions carbone, C^{q+} ($q=1-6$), dans la gamme d'énergie de 2 à 120 keV [25]. A titre d'exemple, la figure 1-7 reporte le spectre de masse obtenu par impact de C^+ à 20 keV sur une cible d'adénine. On observe la production du pic parent ionisé M^+ , le pic H^+ provenant d'une simple rupture de liaison C-H ou N-H, mais aussi la fragmentation du double cycle (e.g., $\text{C}_n\text{H}_n\text{H}_n^+$, ...).

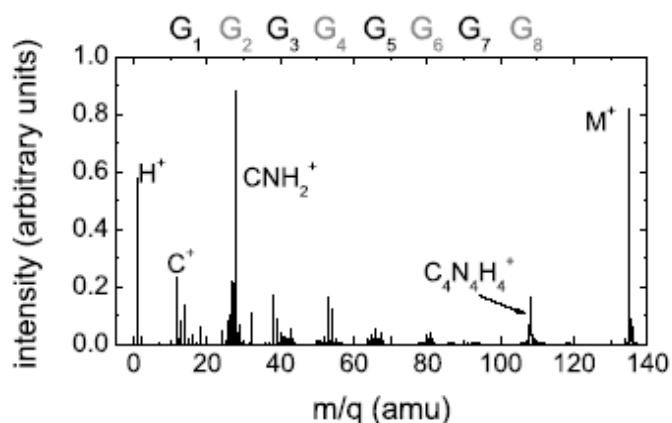


Figure 1-7 : Spectre de masse des ions issus de la fragmentation de l'adénine par l'impact de C^+ à 20 keV . G_i indique le groupe de fragments contenant des atomes lourds (C et N) [26].

L'influence de la capture d'électrons et la dynamique de la fragmentation moléculaire peut aussi être étudiées en variant le paramètre de vitesse du projectile, comme l'illustre la figure 1-8. La courbe représente le rendement de fragmentation en fonction de la vitesse des particules (C^{q+} $q=1-6$ et O^{2+}) incidentes. Pour cette gamme de vitesse, le terme « Electronic Stopping » (i.e., du aux collisions inélastiques entre l'ion et la structure électronique) est dominant. Par ailleurs, ce terme augmente avec la vitesse des particules incidentes, cela se traduit par l'augmentation de la fragmentation, observée pour $C^{1,3,4,5,6+}$. En revanche, pour C^{2+} , la fragmentation décroît, suggérant la dominance du processus de capture d'électron [27].

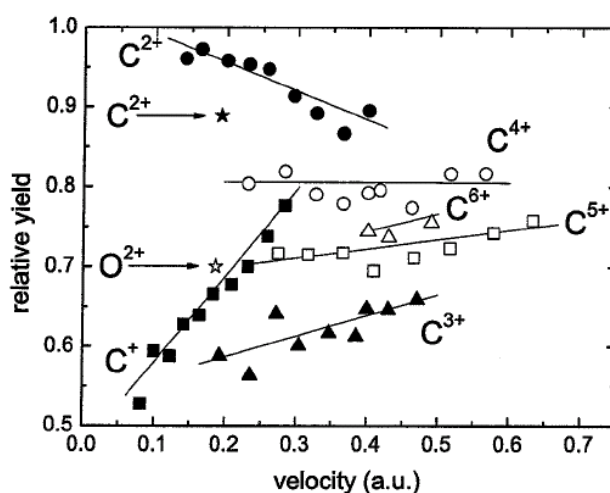


Figure 1-8 : Taux de fragmentation de l'uracile sous l'impact des ions de C^{q+} ($q=1-6$) d'énergie 2 -120 keV [27].

Les produits intermédiaires de dissociation peuvent être mis en évidence par des techniques de multicoïncidence [28] : (1) électron émis - ion (fragment) - ion (projectile) ou (2) ion (fragment) - ion (fragment). La figure 1-9 présente un exemple de corrélation ion-ion. Elle montre clairement la correspondance entre G_6 et G_2 , suggérant la dissociation de l'adénine en trois fragments : $C_4N_2H_4$, CNH_2 et C_2 .

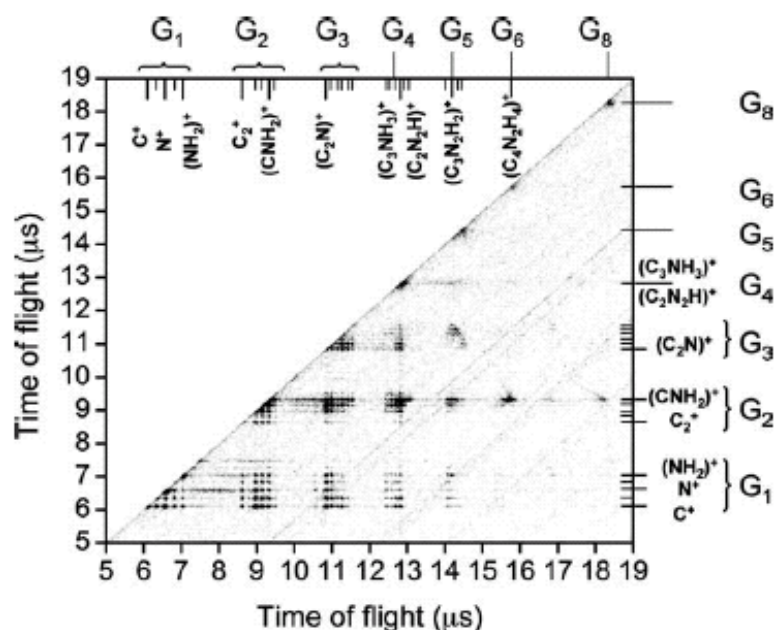


Figure 1-9 : Corrélation des fragments détectés dans le temps de vol pour l'impact d'ions F^{2+} (36 keV) sur l'adénine [28].

Des expériences identiques consacrées à l'impact d'ions Xe^{q+} ($0,2 v_0$) sur les deux nucléobases ont montré également la coïncidence de double ion issu de la fragmentation précédée par la capture de deux électrons [29]. Ce processus s'accompagne d'une probabilité maximale de libération d'énergie cinétique (KER : kinetic Energy Release) égale à 5,2 eV. Le spectre de masse correspondant présente une suppression totale des pics de grande masse ainsi qu'une distribution de fragments de petite masse dont les intensités maximales concernent les ions H^+ et C^+ . Cette distribution augmente davantage pour les petites masses en fonction de l'évolution de la charge q des ions de Xe incidents. On observe également la détection des ions doublement ou triplement chargés comme le O^{2+} , C^{2+} , C^{3+} et N^{2+} .

1.5 Impact d'électrons

1.5.1 ADN (ARN) et ses nucléobases

La pénétration de rayonnements ionisants dans une cellule biologique génère le long de la trace d'ionisation des espèces secondaires, parmi lesquelles les électrons ballistiques qui représentent le produit d'irradiation majoritaire (5.10^4 par MeV) [30, 31]. Emis à des temps ultracourts (<picosec.), ils possèdent une distribution en énergie cinétique initiale allant jusqu'à quelques dizaines d'eV [25]. Toutefois, de multiples collisions inélastiques avec le milieu environnant peuvent rapidement les thermaliser. Ils sont alors solvatés devenant une espèce plutôt chimiquement inactive (i.e., électrons solvatés ou aqueux).

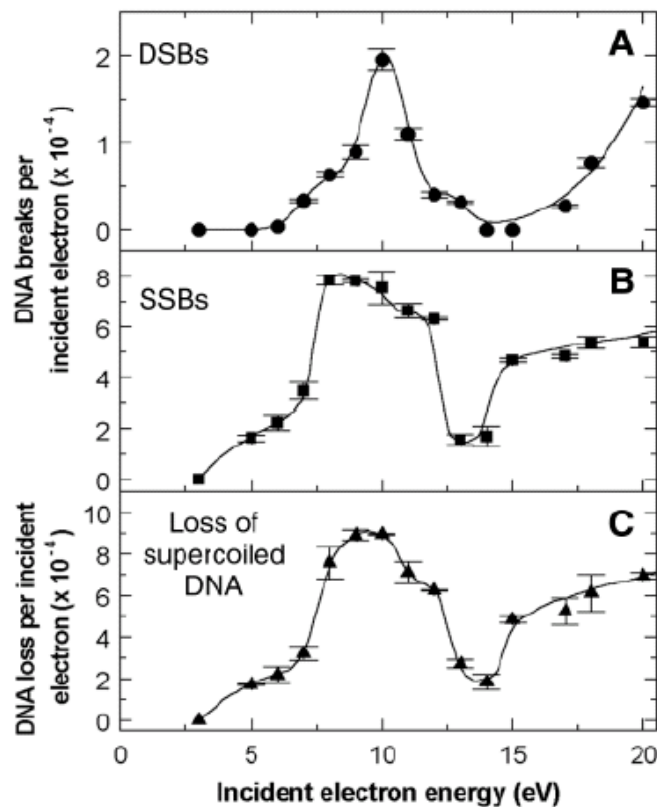
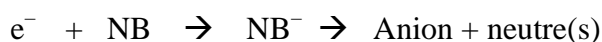


Figure 1-10 : Mesure de : A) cassure double brin de l'ADN, B) cassure simple brin et C) perte du « supercoiled » de l'ADN en fonction de l'énergie d'électrons incidents [32].

Bien que l'importance des réactions des molécules d'intérêt biologique aient été suggérées depuis déjà plus d'une cinquantaine d'années grâce à des expériences de radiolyse pulsé résolue en temps [33], le rôle des électrons ballistiques de faibles énergies n'a été mise en évidence qu'en 2000 [32]. En effet, Boudaïffa a montré, pour la première fois, la capacité de ces électrons d'induire des cassures simple et double brin dans l'ADN, et ce, à des énergies inférieures au potentiel d'ionisation des molécules qui forment l'acide nucléique (figure 1-10). Plus remarquable encore, le taux de cassure double brin mesuré à 10 eV est sensiblement identique à celui observé à 100 eV [34]. Enfin, le même groupe a démontré que des électrons d'énergies de subexcitation (i.e., des énergies inférieures au 1^{er} état d'excitation électronique : 4 eV) pourraient aussi endommager irréversiblement l'ADN simple brin [35].

D'autres études effectuées sur les courtes sections d'ADN, comportant différentes combinaisons de nucléobases [36] ont montré que les électrons secondaires de faibles énergies interagissent essentiellement avec les constituants élémentaires de l'acide nucléique, i.e., nucléobase, sucre, groupement phosphate.

Il devient ensuite nécessaire de comprendre le mécanisme de dégradation des nucléobases (NB), en étudiant l'interaction électron-NB : NB = U, T ou C. Les expériences menées en phase condensée [37] et en phase gazeuse [38] ont montré qu'à des énergies inférieures à 30 eV, l'attachement dissociatif, i.e., capture de l'électron par la molécule cible pour former un ion négatif transitoire NB⁻ qui, ensuite, se dissocie donnant un anion et un ou plusieurs contre parties neutres, est le mécanisme contrôlant la fragmentation moléculaire [39] :



A titre d'exemple, la figure 1-11 présente la section efficace de production de l'ion (NB-H)⁻ en fonction de l'énergie des électrons incidents [40]. A des énergies inférieures au 1^{er} état électronique excité pour ces molécules (< 4 eV) [41], la formation de l'ion transitoire NB⁻ est initiée par la « résonance de forme » (shape Resonance) : l'électron excédentaire occupe une orbitale moléculaire habituellement inoccupée, π^* LUMO (Low Unoccupied Molecular orbital) [42]. On note que la section efficace de fragmentation induite par impact d'électrons (# 10⁻²⁰ m²) est plus importante que celle induite par photon [43]. Ensuite, la décomposition

de l'ion transitoire s'opère, ici, via une simple rupture de liaison chimique en l'occurrence ici N-H pour former $(\text{NB-H})^- + \text{H}$. Toutefois, il a été observé que durant le temps de vie de l'ion transitoire, il peut avoir un réarrangement plus complexe de la structure moléculaire pour la production d'ions négatifs, e.g., CN^- produit par dissociation de A^- [44].

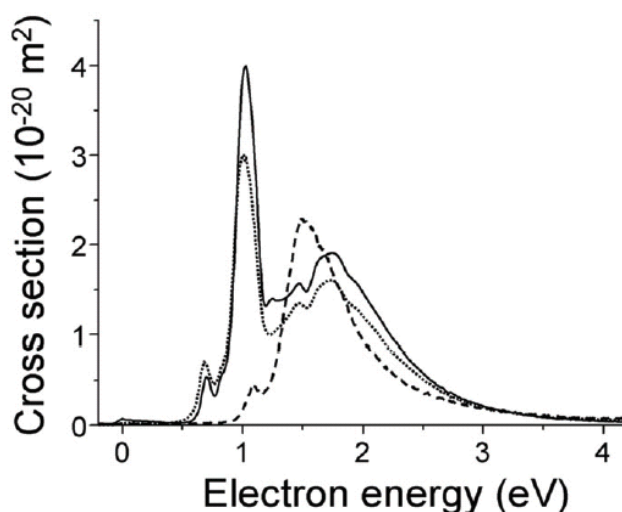
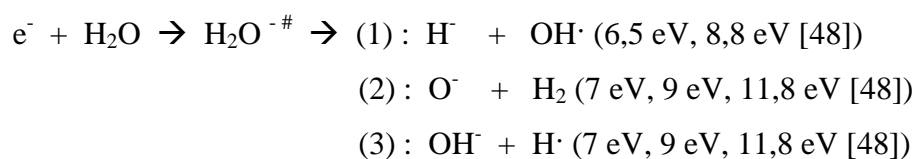


Figure 1-11 : Sections efficaces de production de l'ion $(\text{P-H})^-$ par attachement d'électron : $(\text{U-H})^-$ désigné par la ligne en pointillées, $(\text{T-H})^-$ multiplié par 0,33 désigné par la ligne solide et l'anion $(\text{C-H})^-$ désigné par la ligne en traits [40].

1.5.2 Fragmentation de l'eau par impact d'électrons (< 20 eV)

Les premières mesures sur l'impact d'électrons sur les molécules d'eau remontant à 1930 [45] ont montré la production de H^\cdot . Depuis, une multitude d'investigations menées en phase gazeuse [46, 47] et en phase condensée [43, 48] ont permis d'établir de façon très détaillée, le mécanisme résonnant de dissociation de la molécule d'eau par les électrons de faibles énergies:



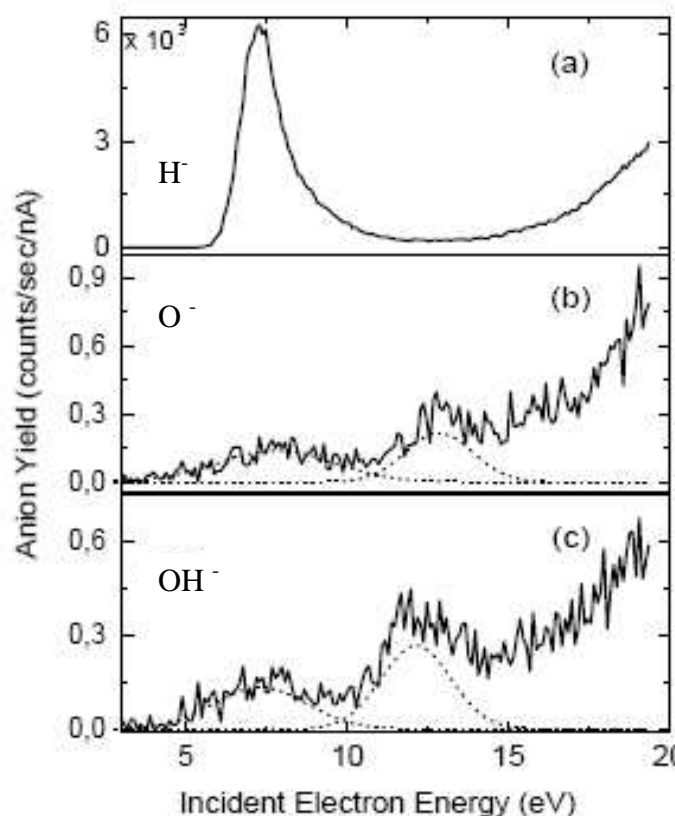


Figure 1-12 : Production d'ions négatifs (H^- , O^- , OH^-) en fonction de l'énergie des électrons incidents [48].

A ces énergies, l'attachement dissociatif est le processus dominant : l'électron est capturé par la molécule pour former un ion transitoire, H_2O^- qui se dissocie selon plusieurs canaux possibles. La formation de H_2O^- s'opère via la résonance à cœur excité impliquant l'excitation d'un électron d'une orbital moléculaire ($3s$)² vers un état mixte Rydberg/valence $3s/4a$. L'électron excédentaire se trouvant piégé par l'affinité électronique positive de H_2O^* [49]. L'ion transitoire se dissocie ensuite via le canal (1) majoritaire ($\sigma = 7 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$) et les canaux secondaires (2) et (3) avec des sections efficaces de 10^{-19} cm^2 et 10^{-20} cm^2 respectivement [46]. Il est à noter que le canal (1) est particulièrement important puisqu'il produit en contre-parti le radical OH^\cdot connu comme très réactif impliqué dans les réactions chimiques subséquentes de dégradation de l'ADN [50].

1.5.3 Ionisation des molécules biologiques par impact d'électrons

La fragmentation moléculaire par impact d'électrons est maintenant relativement bien documentée. Par exemple, la base de données du NIST [51] permet d'obtenir le spectre de masse de référence de nombreuses molécules d'intérêt biologique, e.g., nucléobases, nucléosides, ...).

Toutefois, très récemment, une série d'études menées sur l'ionisation dissociative de certains systèmes d'intérêt biologique, e.g., uracile [12, 52, 53], thymidine et uridine [54], ont permis d'extraire de nouvelles informations physiques telles que les sections efficaces totales [53] et les énergies d'apparition (ΔE : appearance energy), c'est à dire le seuil énergétique à partir duquel la fragmentation moléculaire a lieu [52].

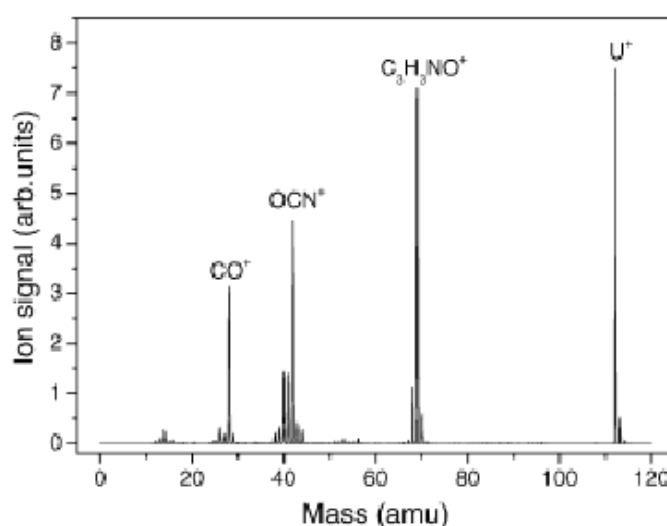


Figure 1-13 : Spectre de masse de l'ionisation de l'uracile par impact d'électrons d'énergie 70 eV [52].

La figure 1-13 présente, par exemple, le spectre de masse des ions positifs obtenus suite à l'ionisation et la fragmentation de l'uracile par impact d'électrons à 70 eV. Le spectre montre le pic parent et les pics des ions les plus abondants ($C_4H_4N_2O_2^+$, $C_3H_3NO^+$, OCN^+ et CO^+) ayant les masses 112 uma, 69 uma, 42 uma, 28 uma. Cela est en parfait accord avec les références standard [51]. Un spectre équivalent issu de la fragmentation de l'uracile à 200 eV montre que les positions de ces pics coïncident bien avec celles des pics issus de la

fragmentation de l'uracile par impact de protons d'énergie 20-150 keV [12] tout en respectant la différence dans les rapports de branchement des ions correspondants.

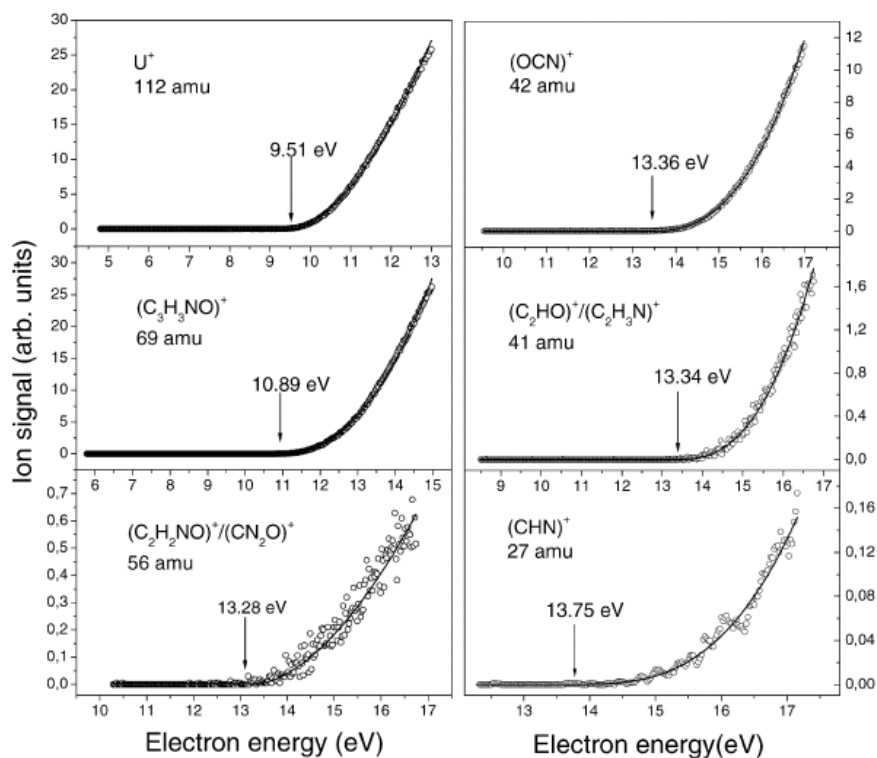


Figure 1-14 : Energie d'apparition des ions issus de l'ionisation de l'uracile en fonction de l'énergie des électrons incidents [52].

La figure 1-14 indique les valeurs de l'énergie d'apparition de différents ions produits par la fragmentation d'uracile. Les valeurs AE sont obtenues en ajustant les points expérimentaux avec une courbe d'évolution modèle basée sur la « loi de seuil » de type Wannier.

1.6 Conclusion

L'endommagement des tissus biologiques s'opère via une succession d'événements qui peuvent être classifiés selon la fenêtre temporelle suivant le dépôt d'énergie. A des temps extrêmement courts interviennent des processus physique et physico-chimiques (10^{-12} s). Au delà, d'autres mécanismes chimiques, biologiques prennent place.

Nous nous intéressons ici spécifiquement aux événements subpicosecondes induits par les particules primaires et les électrons secondaires.

Nous avons passé en revue les avancées qui ont eu lieu dans la compréhension de l'ionisation des molécules biologiques sous l'impact des rayonnements ionisants (ions, électrons) sachant que d'autres types de rayonnements (i.e., photons) ont également marqué des avancés remarquables.

Cependant, afin de compléter notre compréhension des processus physique et physico-chimique des dommages radio-induits et pour établir un lien entre ces derniers et la quantification de la dose déposée dans les modèles dosimétriques, la détermination de la section efficace absolue d'ionisation des molécules biologiques isolées est incontournable. Cette première détermination est aussi un point d'appui nécessaire à l'étude des effets des rayonnements ionisants sur un ensemble de molécules d'intérêt biologique plus complexe (e.g., nucléosides, nucléotides) impliquant aussi la présence des molécules d'eau.

D'autres études doivent également avancer, comme la comparaison des effets d'impacts d'atomes neutres et de cations sur la matière vivante. Cela permet notamment de déterminer l'effet dû aux échanges de charge des particules lors de leur parcours dans la matière vivante.

Dans les chapitres suivants de ce mémoire nous présenterons les expériences réalisées à Lyon sur la fragmentation des bases de l'ADN et de l'ARN par impact de protons d'énergie comprise entre 20-150 keV. Le principal objectif de ce travail est la détermination de section efficace absolue au cours de l'étude des processus mis en jeu lors de la fragmentation.

1.7 Table des figures

Figure 1-1 : Chronologie des effets à la suite d'une irradiation de la matière biologique [6].	7
Figure 1-2 : Schéma représentant une cellule biologique et son constituant principal, l'ADN.	10
Figure 1-3 : Structure moléculaire de chacune des quatre bases à étudier : uracile, thymine, cytosine et adénine.	12
Figure 1-4 : Spectre de masse issu de l'ionisation de la molécule d'eau par impact de protons d'énergie entre 20 et 150 keV. Les événements de l'ionisation directe (haut) et de celle par capture électronique (bas) sont séparés [12].	15
Figure 1-5 : Spectres de masse des ions produits de l'ionisation de l'uracile par impact de protons entre 20 et 150 keV (a) et par impact d'électrons à 200 eV (b) [12].	16
Figure 1-6 : a) DDCS en fonction de l'énergie des électrons détectés par un angle de 35° suite à l'impact de protons d'énergie 100 keV (bleu), 50 keV (vert) et 25 keV (rouge) sur l'uracile. b) les résultats expérimentaux (courbe bleue) sont comparés aux résultats de CTMC (carrés pleins) [16].	17
Figure 1-7 : Spectre de masse des ions issus de la fragmentation de l'adénine par l'impact de C^+ à 20 keV. G_i indique le groupe de fragments contenant des atomes lourds (C et N) [26].	18
Figure 1-8 : Taux de fragmentation de l'uracile sous l'impact des ions de C^{q+} ($q=1-6$) d'énergie 2 -120 keV [27].	18
Figure 1-9 : Corrélation des fragments détectés dans le temps de vol pour l'impact d'ions F^{2+} (36 keV) sur l'adénine [28].	19
Figure 1-10 : Mesure de : A) cassure double brin de l'ADN, B) cassure simple brin et C) perte du « supercoiled » de l'ADN en fonction de l'énergie d'électrons incidents [32].	20
Figure 1-11 : Sections efficaces de production de l'ion $(P-H)^-$ par attachement d'électron : $(U-H)^-$ désigné par la ligne en pointillées, $(T-H)^-$ multiplié par 0,33 désigné par la ligne solide et l'anion $(C-H)^-$ désigné par la ligne en traits [40].	22
Figure 1-12 : Production d'ions négatifs (H^- , O^- , OH^-) en fonction de l'énergie des électrons incidents [48].	23
Figure 1-13 : Spectre de masse de l'ionisation de l'uracile par impact d'électrons d'énergie 70 eV [52].	24
Figure 1-14 : Energie d'apparition des ions issus de l'ionisation de l'uracile en fonction de l'énergie des électrons incidents [52].	25

1.8 Bibliographie

1. R.W Carlson et al., *Science*, 283, 2062 (1998).
2. K.Wilder et al., *J.Vacuum Sci.&Tech. B*, 16, 3864 (1998).
3. C. Perovalet et al., *J. Agric. Food Chem.* 51 3120 (2003).
4. C.DesRosiers et al., *Phys. Med. Biol*, 45, 1781 (2000).
5. F.Ward, *Radiat.Research*, 104. S-103-111 (1985).
6. M. Tubiana, J. Dutreix, P. Jockey, *Bases Physiques de la radiothérapie et de la radiobiologie*, 1963, Paris : Masson et Cie.
7. C. von Sonntag, *The Chemical Basis for Radiation Biology*, Taylor and Francis, London, 1987.
8. *Radiation Damage in DNA: Structure/Function Relationships at Early Times*, edited by A. F. Fuciarelli and J. D. Zimbrick (Batelle, Columbus, OH, 1995).
9. O. V. Shishkin, L. Gorb, A.V. Luzanov, M. Elstner, S. Suhai, and J. Leszczynski, *J. Mol. Structure* 625 (2003) 295.
10. C. Desfrancois, H. Abdoul-Carime, and J. P. Schermann, *Science* 269, 1707 (1995).
11. S.A. Krusnokutski et al., *J. Mol Struct*, 249, 482 (1999).
12. B. Coupier, B. Farizon, M. Farizon, M. J. Gaillard, F. Gobet, N. V. de Castro Faria, G. Jalbert, S. Ouaskit, M. Carré, B. Gstyr, G. Hanel, S. Denifl, L. Feketeova, P. Scheier, and T. D. Märk, *Eur. Phys. J. D* 20 (2002) 459.
13. M. A. Huels, I. Hahndorf, E. Illenberger, L. Sanche, *J. Chem. Phys.* 108, 1309 (1998).
14. T. Schlathölter, F. Alvarado, and R. Hoekstra, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* 223 (2005) 62.
15. M. Folkard et al., *Int. J. Radiat. Biol.* 64, 651 (1993).
16. P. Moretto-Capelle and A. Le Padellec, *Phys. Rev. A* 74 (2006)
17. P.L. Petti, A.J. Lennox, *Ann. Rev. Nuclear & Particle Science*, 44, 154 (1994).
18. F. Watt et al., *Platerials Today* 30, 20 (2007).
19. M. Gundestrup et al., *Lancet*, 354, 2029 (1999).
20. A. Kronenberg, *Adv. Space Res.*, 14, 339 (1994).
21. U. Weber et al., *Phys. Med. Biol.* 45, 3627 (2000).
22. C. Desfrancois, H. Abdoul-Carime, and J. P. Schermann, *J. Chem. Phys.* 104, 7792 (1996).
23. M. Inokuti, *Rev. Mod. Phys.* 43, 297 (1971).
24. H. A. Bethe, *Ann. Phys.* 5, 325, (1930).
25. V. Cobut et al., *Radiat. Phys. Chem.* 51, 229 (1998).
26. T. Schlathölter, F. Alvarado, S. Bari and R. Hoekstra, *Phys. Scr.* 73 (2006) C113-C117.
27. J. de Vries, R. Hoekstra, R. Morgenstern, and T. Schlathölter, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 35 (2002) 4373.
28. R.Brédy, J. Bernard, L. Chen, B. Bei, A. Salmoun, T. Bouchana, M. C. Buchet-Poulizac, S. Martin, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B*, 235, 392 (2005).
29. J. de Vries, R. Hoekstra, R. Morgenstern, and T. Schlathölter, *Physica Scripta. Vol. T110*, 336-339 (2004).
30. *International Commission on Radiation Units and Measurements, ICRU Report 31* (ICRU, Washington, DC, 1979).

31. S.M. Pimblott et al., *J. Phys. Chem.* 94, 488 (1990).
32. B. Boudaiffa, P. Cloutier, D. Hunting, M.A. Hues, and L. Sanche, *Science* 287 (2000) 1658
33. A.D. Lenherr et al., *Nature* 225, 546 (1970).
34. B. Boudaiffa et al., *Int. J. Radiat. Biol.* 76, 1209 (2000).
35. F. Martin et al., *Phys. Rev. Lett.*, 93, 068101 (2004).
36. H. Abdul Carime et al., *Surface Science*, 451, 102 (2000).
37. H. Abdul Carime et al., *Rad. Res.*, 155, 625 (2001).
38. H. Abdul Carime et al., *Phys. Rev. Lett.*, 92, 1681031 (2004).
39. E. Illemburger, in *gaseous Molecular Ions, Topics in Physical Chemistry, Vol. 2*, ed. H. Baumgartel, EU Frank, W. Grünbeir, Steinkoph, Darmstadt, Springer, NY 1992.
40. S. Denifl et al., *Physica Scripta*, T110, 252-255 (2004).
41. A.V. Genre et al., *Nature*, 231, 262 (1971).
42. K. Aflatoon, G. A. Gallup, and P. D. Burrow, *J. Phys. Chem. A* 102, 6205 (1998).
43. W. Simpson et al., *J. Chem. Phys.* 107, 8668 (1997).
44. H. Abdul Carime et al., *Eur. Phys. J. D*, 35, 399 (2005).
45. W.W. losier, *Phys. Rev.* 36, 1417 (1930).
46. C.T. Melton, *J. Chem. Phys.*, 57, 4218 (1972).
47. M. Jungen et al., *Chem. Phys.* 37, 49 (1979).
48. X. Pan and al., *Rad. Phys. Chem.* 72, 193 (2003).
49. C.R. Claydon et al., *J. Chem. Phys.* 54, 3799 (1971).
50. W.K. Pogolski, T.D. Tillius, *Chem. Rev.* 98, 1089 (1998).
51. NIST Chemistry WebBook. Available from <http://webbook.nist.gov/>.
52. S. Denifl, B. Sonnweber, G. Hanel, P. Scheier, and T. D. Märk, *Int. J. Mass Spectrom.* 238 (2004) 47.
53. S. Feil, K. Gluch, S. Matt-Leubner, P. Scheier, J. Limtrakul, M. Probst, H. Deutsch, K. Becker, A. Stamatovic, and T. D. Märk, *J. Phys. B* 37 3013 (2004).
54. S. Ptasinska, P. Candori, S. Denifl, S. Yoon, V. Grill, P. Scheier, and T. D. Märk, *Chem. Phys. Lett.* 409, (2005) 270-276

CHAPITRE 2

FRAGMENTATION DE MOLECULES BIOLOGIQUES PAR IMPACT DE PROTONS

2 Fragmentation de molécules biologiques par impact de protons

2.1 Description du dispositif expérimental

L'accélérateur SAMES du Laboratoire de Spectrométrie Ionique et Moléculaire (LASIM, Université Claude Bernard Lyon1) permet d'accélérer des ions atomiques ou moléculaires formés dans une source radiofréquence jusqu'à une énergie de 150 keV. Sur la figure 2-1 est schématisé le principe de l'accélérateur.

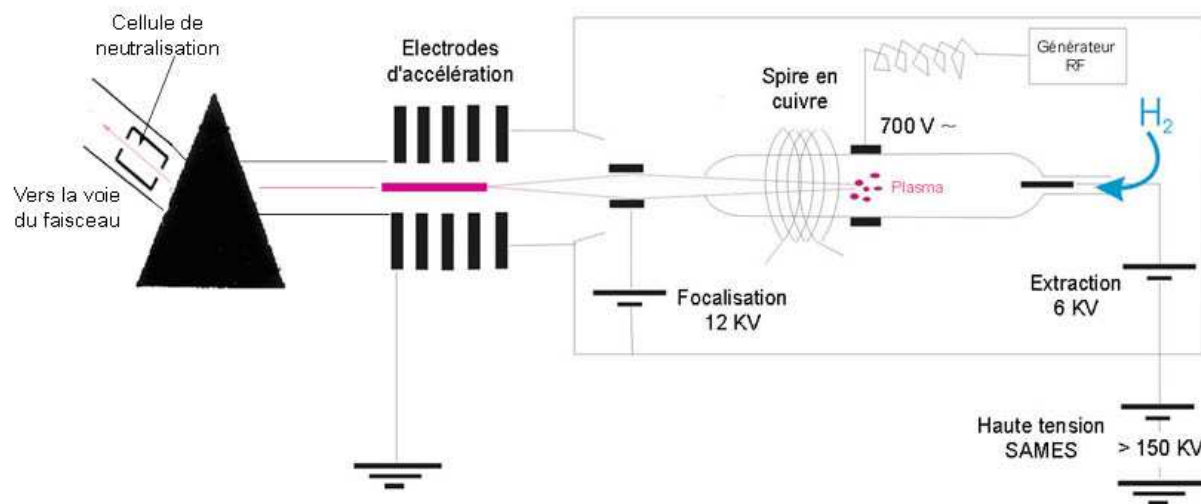


Figure 2-1 : Schéma descriptif de l'accélérateur SAMES.

2.1.1 Production des ions chargés (source)

Un flux de dihydrogène H_2 pénètre dans une ampoule en quartz (figure 2-1). Il subit une décharge radiofréquence de 80 MHz à travers une spire en cuivre qui l'entoure. Les électrons libres qui oscillent avec le champ électromagnétique ionisent le gaz d'hydrogène par collisions avec ses molécules produisant différents espèces d'ions (H^+ , H_2^+ , H_3^+) [1, 2].

Une différence de potentiel positive est appliquée sur une électrode située en amont de l'ampoule (100 V par rapport au support de la source) pour extraire ou pré-accélérer les ions

positifs formés (H^+ , H^{2+} , H^{3+}). Cela permet d'avoir un courant de faisceau de quelques microampères et de maintenir la stabilité du plasma dans l'ampoule.

La source est placée dans une grande enceinte métallique portée à une haute tension afin de protéger le reste de l'instrument des radiations électromagnétiques. Un générateur fournissant de la haute tension « SAMES » et fonctionnant sur le principe de la machine de Felici [3] fournit une énergie allant jusqu'à un peu plus de 150 keV. Un potentiel est appliqué sur une dizaine d'électrodes après la source permettant d'accélérer les ions H^+ et les autres ions produits dans un tube à champs constant. La résolution en énergie est estimée à 1 % et la stabilité de la tension au cours d'une expérience étant estimée à 10^{-4} près.

2.1.2 Formation du faisceau de protons

2.1.2.1 Mise en forme du faisceau

A la sortie du tube à champ constant, les ions atomiques H^+ (80%) et moléculaires H_2^+ et H_3^+ sont accélérés pour former un faisceau brut de courant élevé (plusieurs dizaines de μA). Pour réduire ce courant, une paire de plaques verticales polarisées a été installée après la zone d'accélération afin de ne garder qu'une petite partie du faisceau brut.

Ce faisceau traverse ensuite deux plaques horizontales pour subir le « hachage ». Il s'agit d'appliquer sur ces plaques une tension alternative de sorte que, pour une tension nulle, le faisceau est dévié dans la voie d'expérience. Pour une tension non nulle, le faisceau n'est pas dévié et l'intensité du faisceau est mesurée par une cage de Faraday. Ainsi, une séquence de 80 pulses est envoyée alternativement pendant un intervalle (ou « bouffée ») de temps appelé « buse » vers des commutateurs, permettant un temps on/off de la tension appliquée de l'ordre de quelques centaines de nanosecondes. Ce système produit un faisceau pulsé suivant une structure temporelle d'acquisition exigée qui permet, au niveau de la seconde paire de plaques verticales située avant la chambre de collision, d'éviter :

- la précipitation des ions chargés durant le temps mort de l'échantillonnage appliqué sur ces plaques (figure 2-2).
- une exposition au faisceau plus longue des détecteurs à barrière de surface.

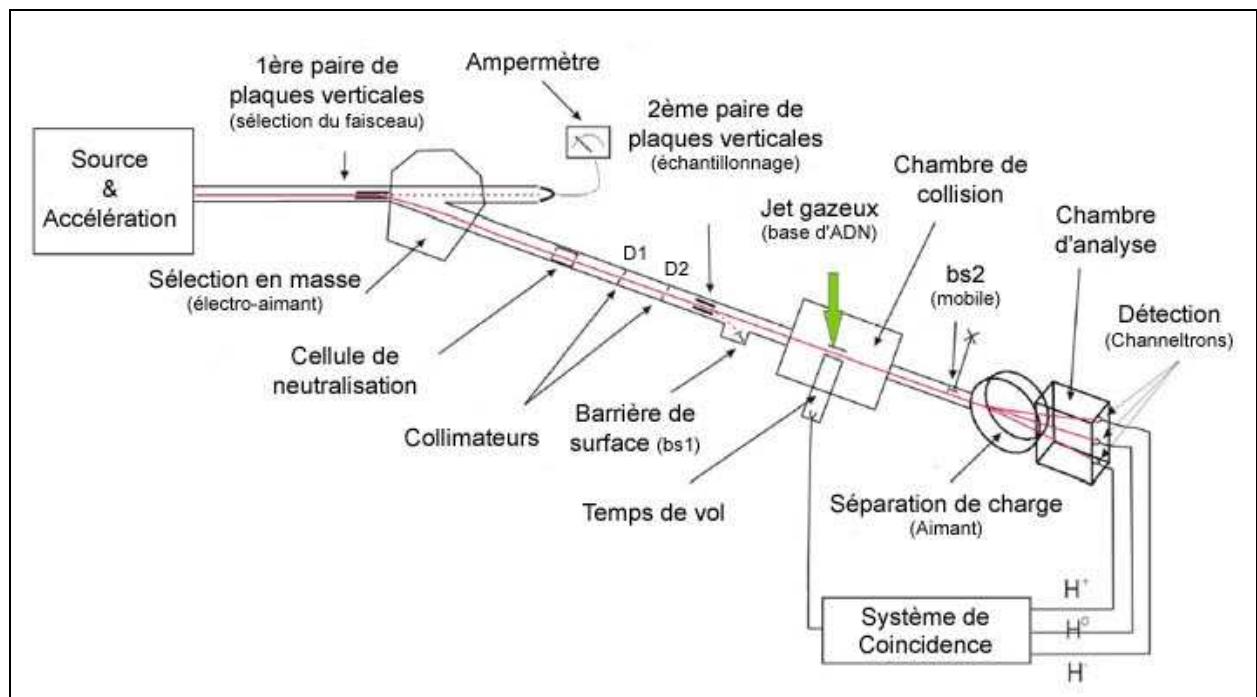


Figure 2-2 : Schéma descriptif du dispositif expérimental.

Les ions sont ensuite sélectionnés en masse au moyen d'un électro-aimant. Après cette sélection, le faisceau de particules chargées traverse une cellule d'échange de charge percée de deux orifices de diamètre de 0,8 mm. Cette cellule d'une longueur de 80 mm peut contenir un gaz tel que le néon ou l'argon. Dans ce cas, des échanges de charge entre les ions du faisceau et les atomes de néon peuvent se réaliser donnant lieu à la production de faisceaux neutres d'atomes d'hydrogène et de molécules de dihydrogène.

2.1.2.2 Définition du faisceau et système d'échantillonnage

A la sortie de la cellule de neutralisation, deux collimateurs de 0.5 mm de diamètre distants de 95 cm, le premier collimateur étant situé à 35 cm du trou de sortie de la cellule d'échange de charge, permettent de définir l'axe du faisceau avec une divergence angulaire de 5 mrad.

A l'issue de cette collimation, le faisceau traverse un échantillonneur électrostatique constitué d'une paire de plaques verticales parallèles distantes de 1 cm située avant la chambre de collision permettant de diriger alternativement le faisceau dans la chambre de collision ou sur un détecteur à barrière de surface BS1 par déviation de 7° par rapport à la

direction incidente. Cet échantillonneur est adapté à la caractéristique temporelle du faisceau pulsé au niveau de la paire de plaques horizontales. Le schéma de principe est décrit sur la Figure 2-3.

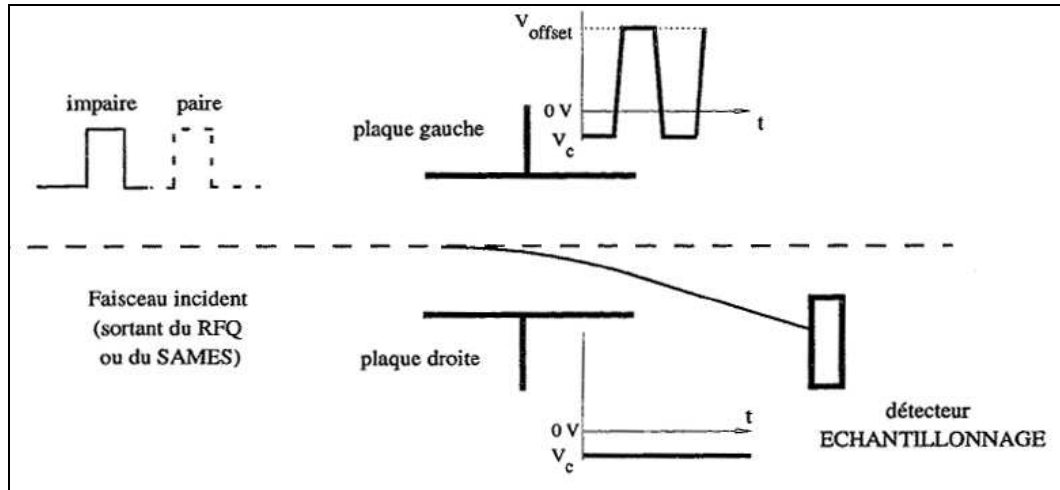


Figure 2-3 : Schéma de principe du système d'échantillonnage.

Cette méthode permet d'enregistrer les données des différents détecteurs bouffée par bouffée pour un même nombre de protons incidents détectés sur la barrière de surface BS1. La mesure du nombre de projectiles à différents endroits de la voie de faisceau permet de vérifier la bonne transmission du faisceau sur l'ensemble de la voie en fonction du nombre de projectiles détectés sur le détecteur à barrière de surface BS1.

2.1.3 La cible : base d'ADN ou d'ARN

2.1.3.1 Chambre de collision

La chambre de collision est équipée d'un pompage différentiel. Deux pompes (de débit de pompage de 300 l/s et 600 l/s, respectivement) à diffusion assurent une pression de 10^{-6} Torr de part et d'autre de la chambre (figure 2-4) et une pompe à diffusion à 2000 l/s permet de maintenir une pression de 10^{-7} torr au niveau de la chambre elle-même.

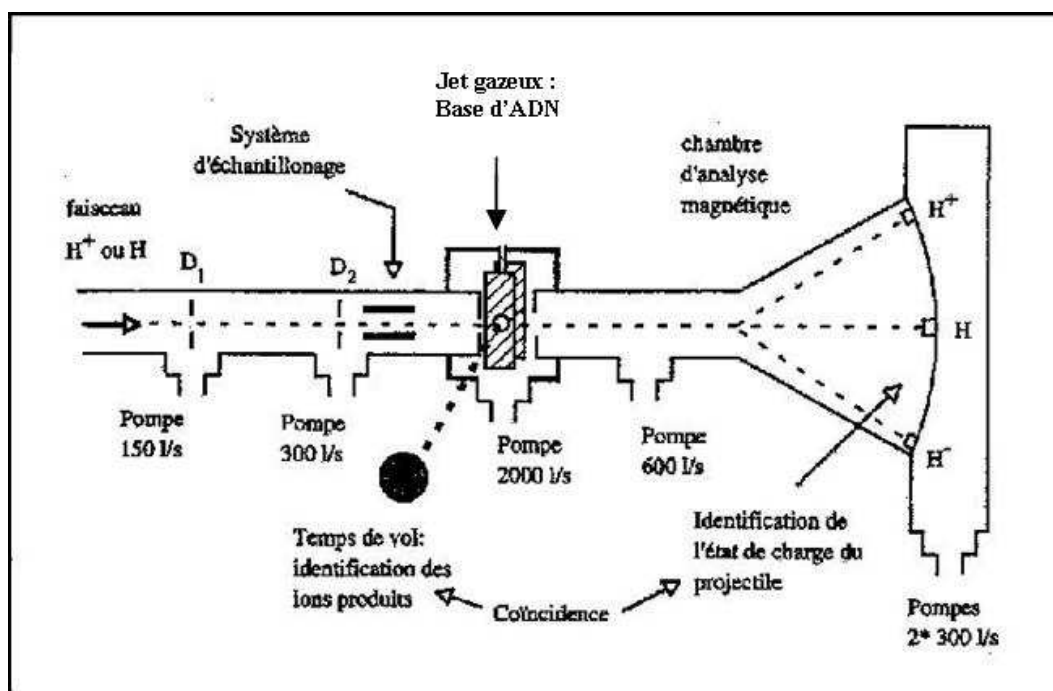


Figure 2-4 : Représentation schématique des chambres de collision et d'analyse.

2.1.3.2 Le jet gazeux de bases de l'ADN et de l'ARN

Les bases d'ADN (thymine, cytosine, adénine et guanine) et la base de l'ARN (uracile) ont été fournies sous forme de poudre commercialisées par la société Sigma Aldrich. Le principe de formation d'un jet gazeux consiste à évaporer cette poudre à travers un capillaire. Pour cela, un tube en inox de 10 mm de diamètre et de 28 mm de hauteur muni d'un capillaire de 1 mm de diamètre et de 35 mm de longueur et entouré d'un filament chauffant en tungstène (figure 2-5) a été installé dans un four.

L'ensemble est monté sur un goniomètre de 0,05 mm de précision permettant de positionner le tube par rapport au faisceau de protons incident. La résistance chauffante est reliée à deux électrodes reliées à leur tour à un générateur de courant/tension. La puissance délivrée par ce générateur permet de chauffer le filament par effet joule et par conséquent le tube contenant la poudre à évaporer. La température instantanée est mesurée par un thermocouple de type K [4] fixé dans un trou situé en bas du tube, le support du tube étant lui aussi percé. La valeur de la température est lue sur un afficheur numérique. A une certaine température du tube, la poudre commence à sublimer et forme un jet gazeux dont le débit dépend de la valeur de la pression à l'intérieur du tube. La cible formée par les molécules évaporées interagit alors avec le faisceau de protons.

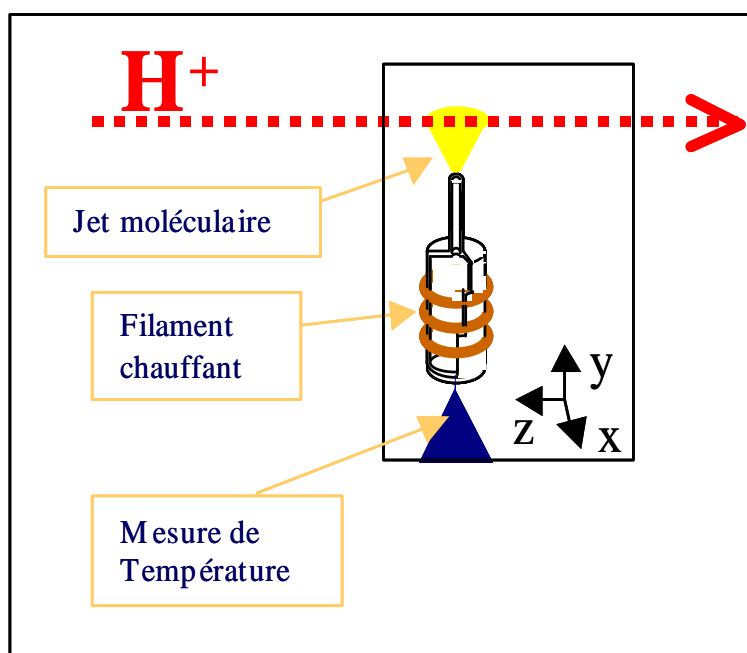


Figure 2-5 : Schéma du dispositif de jet gazeux par chauffage de la poudre.

Le nombre de projectiles incidents interagissant avec les molécules cibles dépend de la densité de la cible. Cependant, un projectile incident provoquant une première collision peut, à priori, induire une deuxième collision, selon la densité de molécules produit dans le jet. Dans nos conditions expérimentales, le nombre d'événements de collision produits étant inférieur à 5% du nombre de particules incidentes, l'ensemble des résultats ont été obtenus dans le régime de collision unique.

2.1.4 Détection de l'état de charge final du projectile

Le proton incident, H^+ , après collision avec une molécule cible peut potentiellement se trouver dans 3 états différents : H^+ , H , ou H^- . Dans le premier cas, il s'agira d'une diffusion inélastique. La production d'un hydrogène atomique, H , signifie la capture d'un électron de la molécule cible par la particule incidente. Enfin, le cas de l'anion H^- , indique une double capture électronique. Ces trois entités sont séparées par un champ magnétique créé par l'électro-aimant placé à l'entrée de la chambre d'analyse, située à une distance de 1,5 m après la chambre de collision (figure 2-4). Les entités qui y entrent sont déviées

proportionnellement à leur rapport q/m pour un champ magnétique fixé B . Les particules neutres (H^0), pour lesquels il n'est pas possible de faire une détection directe en masse, sont détectées dans la direction du faisceau après déviation des entités chargées. Après l'analyse magnétique, H^+ , H , ou H^- sont ensuite détectées par des détecteurs channeltrons. Un channeltron est un détecteur répondant par un haut gain d'électrons à l'arrivée d'ions, d'électrons, de rayons X ou d'autres radiations d'énergie suffisante pour induire une émission électronique secondaire par impact de particules sur la surface avant la géométrie conique. Ce type de détecteur délivre une impulsion d'une durée de 10 ns et d'amplitude de l'ordre de 1 mA, caractéristiques tout à fait adaptées à une mesure de temps.

2.1.5 Identification des ions issus de la cible par mesure en temps de vol

Lorsque le faisceau de protons incident pénètre dans la chambre de collision, il interagit avec les molécules cibles. Ces dernières peuvent alors être ionisées pour donner l'ion parent ou se fragmenter en divers ions. Un champ électrique permet d'extraire le ou les fragments chargés issus de la fragmentation, lesquels sont ensuite accélérés pour entrer dans un dispositif de temps de vol. Après un parcours dont la durée dépend de la masse et de l'état de charge du fragment, celui-ci est détecté par un channeltron.

2.1.5.1 Le dispositif du temps de vol

Le dispositif d'analyse des fragments de la cible par mesure de temps de vol est représenté sur la figure 2-6 ci-dessous. Ce dispositif de temps de vol a été développé à partir d'un dispositif utilisé par L. Cordis et al. [5] pour étudier la photo-ionisation d'agrégats de xénon.

L'interaction entre les molécules biologiques et le faisceau de protons a lieu dans la région d'extraction dans laquelle règne un champ électrique afin d'extraire les ions produits vers la région de vol. Ce champ électrique est induit par une différence de potentiel de 300 V appliquée entre deux plaques espacées de 10 mm. Un jeu de deux paires de plaques additionnelles permet ainsi de compenser la courbure du faisceau dans la zone d'extraction. Dans la zone comprise entre ces deux paires de plaques règne un champ électrique de même intensité que dans la zone d'extraction, mais de sens opposé.

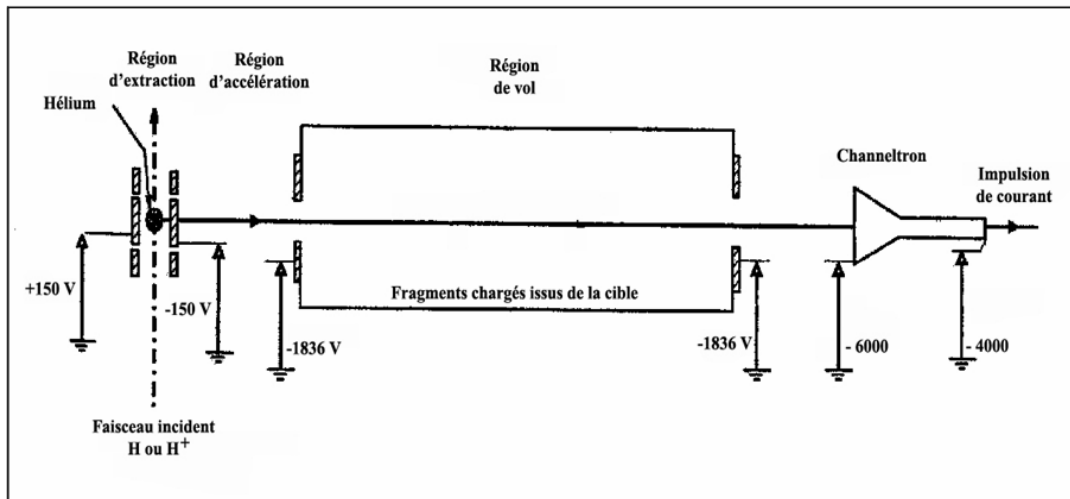


Figure 2-6 : Schéma du système d'identification des ions par temps de vol.

Les fragments de la cible chargés positivement pénètrent ensuite dans une région d'accélération. Sur 50 mm, les ions extraits sont soumis à une accélération constante, produite par huit électrodes planes sur lesquelles est uniformément répartie une différence de potentiel de 1686 V (seules les deux plaques extrêmes sont représentées sur la figure 2-6. La troisième partie du dispositif de temps de vol est constituée d'un tube, de 150 mm de longueur, porté au même potentiel que l'électrode accélératrice. A la sortie du tube précédent, les fragments chargés sont enfin soumis à une différence de potentiel de l'ordre de 4 kV sur une distance de 40 mm afin de minimiser les fluctuations sur le temps de détection des ions, fluctuations dues à la forme conique de la face d'entrée du channeltron situé au bout de ce parcours.

2.1.5.2 Plan de focalisation

Pour que le temps de vol fonctionne dans les conditions de résolution optimales, il faut que tous les fragments de même rapport q/m arrivent sur le détecteur au bout du même intervalle de temps séparant leur création de leur détection. Au bout de cet intervalle de temps, ils doivent donc être situés dans le plan du détecteur. Ce plan de focalisation, dont on peut faire varier la position, dépend des différentes valeurs du champ électrique appliqué [6]. Par exemple, prenons deux ions de même masse : A_1^+ formé du côté de la plaque d'extraction mais avec beaucoup d'énergie cinétique et A_2^+ formé du côté diamétralement opposé avec une énergie cinétique moindre. Les deux ions une fois extraits subissent la même accélération. Ils entrent ensuite dans la région de vol libre mais de sorte que l'ion A_1^+ , entré en dernier, a une énergie cinétique plus grande lui permettant de rattraper l'ion A_2^+ après une certaine distance

d de sorte que les deux ions soient détectés avec un même temps de parcours au niveau du plan focal de détection du channeltron.

Les premiers spectromètres à temps de vol n'étaient constitués que de deux régions, la région d'extraction et la région de vol. La figure 2-7 illustre parfaitement ce qui se passe pour deux fragments de même rapport q/m produits en deux endroits différents de la région d'extraction. Les performances de ces instruments ont été analysées en détail par Eggers, Stephens et Friedland [7-9]. La limitation de ce type de dispositif provient de la position du plan de focalisation qui est fixée par les caractéristiques géométriques du système, et ne peut être modifiée en faisant varier les potentiels V_1 et V_2 , ce qui limite fortement la résolution.

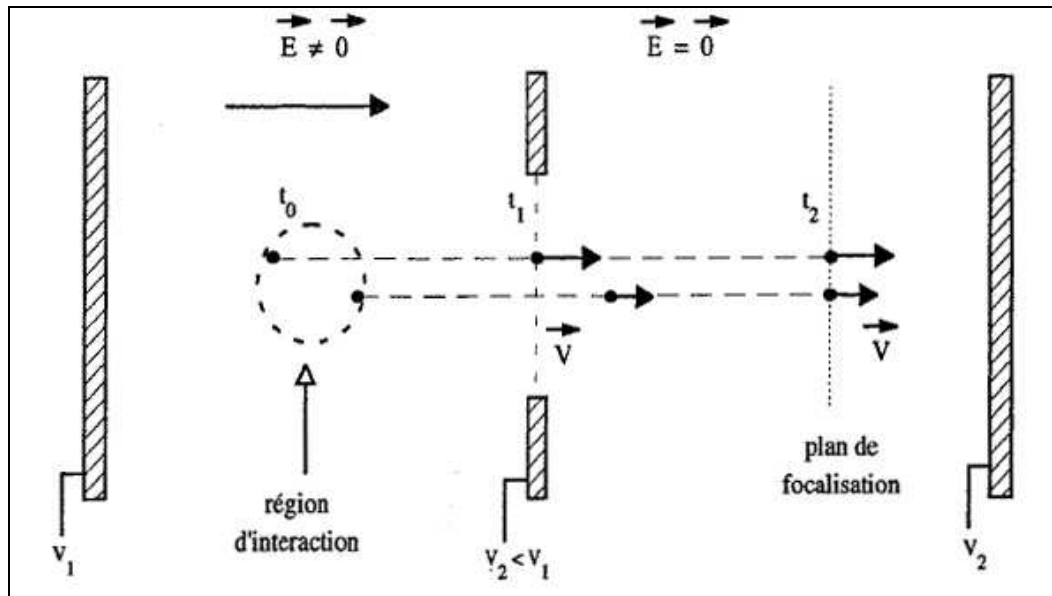


Figure 2-7 : Plan de focalisation.

Wiley et McLaren ont montré qu'en ajoutant une région d'accélération entre la zone d'extraction et la région de vol (figure 2-8) on pouvait définir un plan de focalisation dont la position varie en fonction du rapport des champs électriques, c'est à dire en fonction des différences de potentiel appliquées sur les deux grilles [10]. Ceci permet de positionner le plan de focalisation en tout endroit de la région de vol.

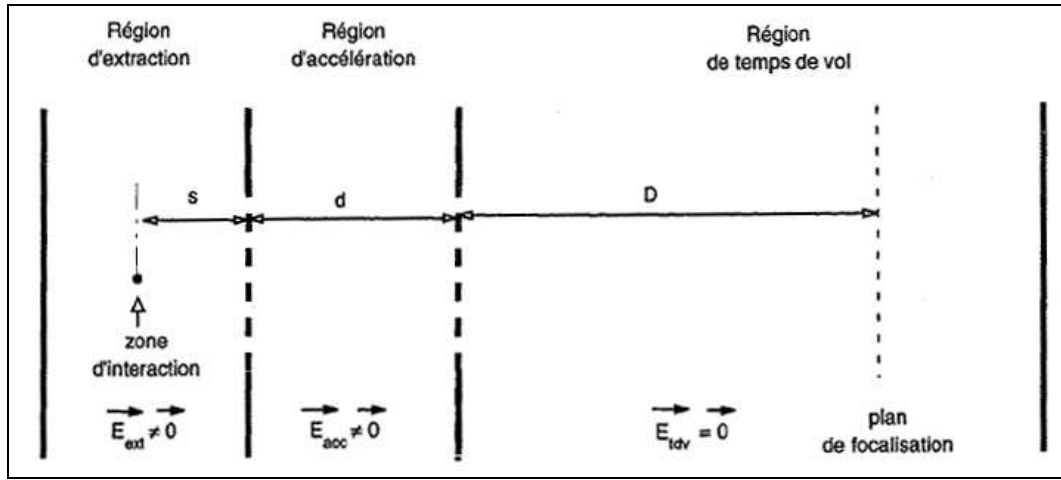


Figure 2-8 : Géométrie de base pour un spectromètre à temps de vol avec deux régions en champ électrique.

On désigne par s la distance entre la zone d'interaction et la plaque commune à la région d'extraction et d'accélération, par d la longueur de cette région et par D la distance entre la face d'entrée de la région de vol et le plan de focalisation dont on a fixé la position. Si E_{ext} et E_{acc} sont les intensités des champs électriques respectivement dans les régions d'extraction et d'accélération, alors la distance D est donnée par la condition de Wiley et McLaren suivante :

$$D = 2s k^{\frac{3}{2}} \left(1 - \frac{1}{k + k^{\frac{1}{2}}} \frac{d}{s} \right)$$

où k est défini par le rapport :

$$k = (s E_{\text{ext}} + d E_{\text{acc}}) / s E_{\text{ext}}$$

2.1.5.3 Choix des potentiels

Nous avons vu que la résolution est optimale lorsque le plan de focalisation coïncide avec la face d'entrée du détecteur qui, dans ce cas, doit être plane. Avec notre dispositif, nous ne sommes pas dans ces conditions puisque la surface de l'entrée du channeltron est conique. Cela induit des différences en temps liées à la position de l'impact du fragment chargé sur l'ouverture conique. Aussi nous appliquons une post-accélération aux fragments à la sortie de la région de vol. Le plan de focalisation est placé le plus près possible du détecteur, c'est-à-

dire au niveau de la face de sortie de la région de vol. Compte tenu des caractéristiques géométriques du dispositif et des conditions de Wiley et McLaren, le rapport entre les tensions d'accélération et d'extraction doit être de l'ordre de 5,6.

Compte tenu des caractéristiques géométriques de notre dispositif de temps de vol, les valeurs de potentiels appliqués correspondant à une résolution optimale sont indiquées sur la figure 2-8.

2.1.5.4 Estimation du temps de vol (TDV)

Le principe de la mesure du temps de vol est d'utiliser la variation de temps de vol des ions positifs de masses différentes dans le but de les séparer dans le temps et d'en créer un spectromètre de masse. Le calcul du temps de vol théorique des fragments issus de la cible permet d'une part d'associer à chacun des pics d'un spectre d'analyse la nature de l'ion détecté, d'autre part de déterminer les caractéristiques du dispositif et du système d'acquisition nécessaire pour obtenir la résolution souhaitée.

Considérons que les différents ions sont produits à mi-distance des deux plaques de la région d'extraction et avec une vitesse longitudinale initiale qui peut être non nulle. Le temps total T mis entre l'instant de formation de l'ion et l'instant de son arrivée sur le plan perpendiculaire à l'axe de symétrie et placé au début de la face d'entrée du channeltron, est égal à :

$$T = T_{\text{ext}} + T_{\text{acc}} + T_{\text{tdv}} + T_{\text{postacc}}$$

où T_{ext} est le temps mis par l'ion dans la région d'extraction, T_{acc} le temps dans la région d'accélération, T_{tdv} le temps dans la région de temps de vol et T_{postacc} le temps dans la région de post-accélération.

D'après le théorème de l'énergie cinétique, on obtient avec m la masse du fragment et q sa charge :

$$T_{\text{ext}} = \frac{\sqrt{2m}}{qE_{\text{ext}}} \left(\sqrt{qsE_{\text{ext}} + U_0} \pm \sqrt{U_0} \right)$$

où U_0 est l'énergie cinétique correspondant à la composante longitudinale de la vitesse initiale de l'ion. Les signes \pm correspondent à des vitesses initiales dirigées vers le channeltron ou à l'opposé.

De la même manière le temps mis par cet ion pour parcourir la région d'accélération T_{acc} est :

$$T_{acc} = \frac{\sqrt{2m}}{qE_{acc}} \left(\sqrt{qsE_{ext} + qdE_{acc} + U_0} - \sqrt{qsE_{ext} + U_0} \right)$$

Le temps mis par cet ion pour parcourir la région de vol, T_{tdv} , est :

$$T_{tdv} = \frac{\sqrt{2m}D}{2\sqrt{qsE_{ext} + qdE_{acc} + U_0}}$$

Enfin, $T_{postacc}$ est le temps mis par cet ion pour parcourir la distance l comprise entre la sortie de la région de vol et la face d'entrée du channeltron. Cette région étant soumise à un champ électrique $E_{postacc}$, il vient :

$$T_{postacc} = \frac{\sqrt{2m}}{qE_{postacc}} \left(\sqrt{qsE_{ext} + qdE_{acc} + qlE_{postacc} + U_0} - \sqrt{qsE_{ext} + qdE_{acc} + U_0} \right)$$

2.1.6 Système d'acquisition

Notre dispositif expérimental est équipé d'un système de coïncidence qui nous permet d'analyser les interactions proton-molécule événement par événement en mesurant simultanément l'état de charge final du projectile incident et les ions produits. Le système d'acquisition présenté dans la figure ci-dessous (figure 2-9) assure plusieurs fonctions essentielles :

- le comptage des impulsions fournies par les channeltrons détectant l'état de charge final des projectiles
- la spectrométrie en temps de vol des fragments chargés
- la prise de données en coïncidence

Le signal obtenu en fin de chaîne de détection est exploité de deux manières différentes. La première permet de réaliser le comptage du nombre total d'impulsions sur un détecteur donné, la seconde permet la spectrométrie d'amplitude. Pour chaque détecteur, le signal sortant de l'amplificateur est envoyé dans un discriminateur qui élimine les impulsions d'amplitude inférieure à un seuil donné (réglé de manière à éliminer le bruit existant en l'absence de particules) puis dans une échelle de comptage. Les échelles possèdent de portes de validation ne permettant le comptage que pendant la durée d'un « pulse » de faisceau (paragraphe 2.1.6.1).

Les échelles sont installées dans un châssis standard de CAMAC. L'acquisition est pilotée avec un ordinateur Macintosh. Il est équipé d'une carte d'interface lui permettant la liaison avec le contrôleur de châssis. L'ordinateur Macintosh étant un outil asynchrone, un générateur de modules Agilent a été mis en place afin de synchroniser l'acquisition. Ce générateur reçoit du Macintosh le signal appelé « salve ». A partir de ce dernier, il délivre des signaux logiques synchronisant ainsi l'acquisition de données à la présence du faisceau dans la voie.

Deux échelles à précompte appelées échelle buse et échelle cycle sont utilisées. Elles comptent le nombre de salves et émettent un signal « Lock At Me » (LAM) dans le bus de contrôle du châssis CAMAC lorsque ce nombre est égal au précompte. Le bus de contrôle est un lien physique entre l'ordinateur et tous les modules du châssis. Ainsi, lorsque le signal LAM est émis, celui-ci induit, via le bus de contrôle, des procédures de lecture gérées par l'ordinateur. Le précompte de l'échelle buse est fixé à 1 de manière à lancer les procédures quand une salve est finie. Celui de l'échelle de cycle est défini avant l'expérience et permet de structurer une mesure dans le temps. Celui-ci est ainsi constitué d'un certain nombre de cycles comportant chacun un même nombre de salves.

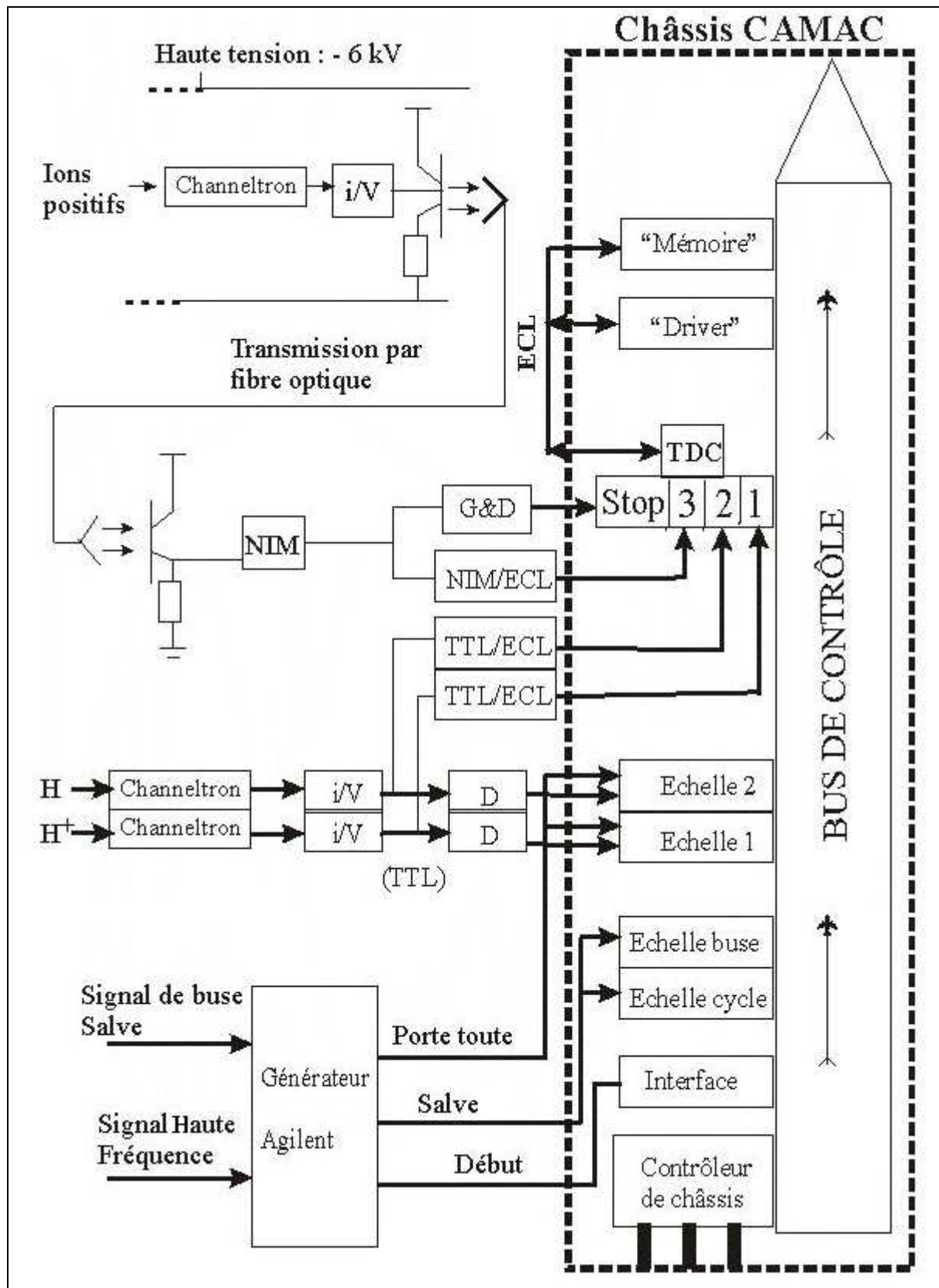


Figure 2-9 : Architecture du système d'acquisition.

2.1.6.1 Structure temporelle de l'acquisition

On a vu que l'ordinateur Macintosh envoie un signal « salve » à un générateur de fréquence. Ce dernier délivre un train de 80 pulses rectangulaires (figure 2-10). Ce signal est du type TTL qui sert à déclencher le générateur de tension qui contrôle la tension appliquée sur la paire de plaques verticales située avant la chambre de collision. La courbure sur les bords de ce signal (signal noir) correspond au temps de réponse du générateur de tension.

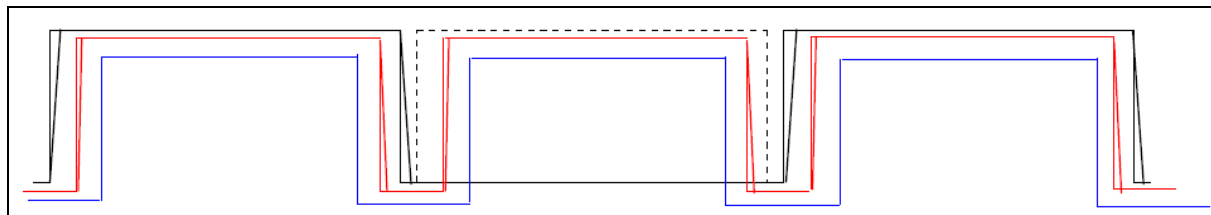


Figure 2-10 : Représentation de la structure temporelle des signaux commandant l'acquisition de données.

Il délivre également un autre signal synchronisé avec le premier (signal rouge) vers des commutateurs pour gérer le on/off de l'application de tension (hachage) sur la paire de plaques horizontales située avant l'électroaimant qui est responsable de pulser le faisceau de protons à haute fréquence. La courbure de ce signal au bord correspond au temps de réponse des commutateurs au signal. Un dernier signal (signal bleu) sert à appliquer des portes logiques paires et impaires et activer les échelles d'acquisition. Durant les portes logiques paires le faisceau continue tout droit sans déviation et durant les portes logiques impaires le faisceau est dévié vers le détecteur à barrière de surface BS1 et dans les deux cas les événements sont autorisés à être stockés dans des échelles de comptage correspondantes. Cet enregistrement de données est de sorte que pour une bouffée donnée (80 pulses), on sauvegarde le comptage de l'ensemble des événements durant 40 portes paires appliquées et l'ensemble de ceux détectés durant les 40 autres portes impaires.

2.1.6.2 Chaîne électronique liée à la détection de l'état de charge final du projectile

A l'issue de la collision avec les molécules cibles, les projectiles sont séparés selon leur charge par un électro-aimant. Trois channeltrons, disposés en fin de parcours dans la chambre d'analyse, détectent les deux types d'espèce (H^+ ou H^-), la détection des H^- étant négligeable, cette entité n'a pas été mesurée. Après la détection d'une particule, une

impulsion de courant est créée, d'amplitude de l'ordre de 1 mA et de durée d'une dizaine de nanosecondes. La durée du front montant de cette impulsion en courant n'excède pas la nanoseconde. Ce signal attaque un convertisseur courant/tension qui délivre alors le niveau haut d'un signal logique TTL. Le basculement du niveau bas vers le niveau haut (synonyme de détection d'une particule) est également réalisé en moins d'une nanoseconde. Le niveau haut bascule de nouveau vers un niveau bas au bout d'une dizaine de nanosecondes.

Ce signal est d'une part envoyé dans un discriminateur afin d'être comptabilisé dans une échelle. D'autre part, ce signal entre dans un convertisseur TTL/ECL avant d'attaquer une voie d'un convertisseur temps-digital (TDC, Time to Digital Converter) dont le principe sera décrit ultérieurement. Les différents signaux issus des trois détecteurs entrent dans les différentes voies du TDC. Ces voies étant discernables lors de l'analyse, il est alors possible de connaître la nature du projectile après interaction avec une molécule de la cible. Cet ADC est couplé à un module « mémoire » et par un driver via un second bus de contrôle de type ECL. Ce dispositif permet le codage simultané des amplitudes des signaux délivrés par les différents détecteurs pour un même événement de fragmentation. De plus, ce bus de contrôle, qui ne relie que trois types de modules (ADC, driver, mémoire) permet des transferts rapides de données, la lecture simultanée des voies de l'ADC étant réalisée sur déclenchement d'un signal d'ouverture « strobe ».

2.1.6.3 Chaîne électronique liée à la détection des ions de la collision

Concernant les ions issus de la cible, le principe de détection est le même que celui qui a été décrit en détail précédemment. Néanmoins, les ions positifs issus d'au moins une ionisation d'une molécule de la cible arrivent dans le même channeltron. La nature de ces différents ions se déduit à posteriori en calculant le temps de vol des différents fragments.

Le channeltron délivre une impulsion de courant de même caractéristique temporelle que précédemment. L'impulsion de courant est convertie en une impulsion de tension qui attaque la source d'un phototransistor. La transmission de l'information jusqu'au module du châssis CAMAC est réalisé par fibre optique. Cette procédure est réalisée dans le but de découpler le système de temps de vol, porté à une haute tension, du reste du système d'acquisition lié électroniquement à la terre. La lumière issue de la fibre optique, modulée par le signal délivré par le channeltron, attaque le phototransistor d'un circuit électronique qui délivre alors un signal NIM. L'arrivée d'un ion sur le channeltron induit à cet endroit de la

chaîne électronique un basculement rapide (moins de 1 ns) du signal de 0 V (niveau bas) vers -2 V (niveau haut) qui dure une dizaine de ns. Ce signal est dirigé vers deux voies, il va d'une part, vers un convertisseur NIM/ECL pour entrer dans une voie du TDC. D'autre part, ce signal va dans un module « Gate and Delay » qui lui induit un retard de 10 μ s. Ce signal retardé attaque l'entrée du TDC appelée « STOP ». Le retard est tel que ce signal arrive sur cette entrée après l'ensemble des signaux des autres voies induits par le même événement (figure 2-11). Ce mode de fonctionnement permet de fixer un instant de référence au TDC.

2.1.6.4 Fonctionnement du TDC (Time-Digital-Converter)

Lorsque le TDC reçoit un signal sur l'entrée STOP, il mesure les différences de temps entre l'instant d'arrivée des signaux et cet instant de référence. Cette procédure est réalisée pour l'ensemble des voies et ce, pour toutes les impulsions arrivant dans un intervalle de temps de 32 μ s précédant l'arrivée de l'impulsion sur l'entrée STOP. Les différents temps mesurés avec une précision de 0,5 ns sont codés en deux mots de 16 bits chacun. Les huit premiers bits servent à coder la valeur du temps mesuré, tandis que les huit autres permettent d'identifier la voie étudiée. Cette série de double-mots est précédée d'un mot appelé « chapeau » ou Header. La description du codage est la suivante :

- Header

Bits 0-7 : identificateur du module, on choisit de le mettre à 1

Bits 8-9 : valeur de résolution ; toujours égale à 0

Bit 10 : égal à 0, cela implique que le module mesure le temps à partir du front montant du signal

Bits 11-13 : ordre de l'événement

Bit 14 : égal à 1, identifie le format double mot

Bit 15 : égal à 1, il identifie le Header

- Premier mot « temps »

Bits 0-7 : codage du temps de vol

Bit 8 : égal à 1, indique que ce mot est de poids plus important que le second mot

Bit 9 : égal à 0, cela implique que le module mesure le temps à partir du front montant du signal

Bits 10-14 : identifient le numéro de la voie utilisée

Bit 15 : égal à 0

- Deuxième mot « temps »

Bits 0-7 : codage du temps de vol

Bit 8 : égal à 1, indique que ce mot est de poids moins important que le second mot

Bit 9 : égal à 0, cela implique que le module mesure le temps à partir du front montant du signal

Bits 10-14 : identifient le numéro de la voie utilisée

Bit 15 : égal à 0

Les bits de 10 à 14 des deux mots « temps » permettent d'identifier l'origine du signal (channeltrons H^+ , H , H^- ou channeltron du temps de vol). Pour retrouver les temps mesurés par le module, on traduit en base dix de 0 à 7 des deux mots « temps ». On multiplie le premier « temps » par 128 (2^8 multiplié par 0,5) et on additionne cette valeur à celle du second « temps » qui aura, au préalable, été multiplié par 0,5 (la résolution du module en ns). On obtient ainsi le temps, mesuré en nanosecondes, entre l'instant de l'arrivée du signal sur sa voie et l'instant de l'arrivée du signal délivré par le module « Gate and Delay » sur la voie « STOP » du TDC.

2.1.6.5 Mesure du temps

Pour déterminer la nature d'ions issus de l'ionisation d'une molécule de la cible, il faudrait être capable de mesurer l'intervalle de temps entre l'instant de formation de ces ions et l'instant de leur détection dans le channeltron. Il est clair que l'instant de formation ne peut servir que de base de temps pour la mesure, cet instant n'étant pas caractérisé directement par des signaux arrivant dans les voies du TDC. Sur la figure 2-11 sont représentés les signaux à l'entrée de ces voies à l'issue d'une interaction entre une entité du faisceau et une molécule cible. L'origine de temps sur ce schéma correspond à l'instant de l'interaction entre le projectile et la cible. Dans cet exemple, l'état de charge final du projectile correspond à un atome d'hydrogène et la cible produit un ion.

Le temps t_1 est le temps nécessaire au projectile pour atteindre le channeltron au bout de la chambre d'analyse, pour la mise en forme du signal et le transport de l'information jusqu'à la voie d'entrée du TDC. Compte tenu de la vitesse du projectile (dont l'énergie est comprise entre 20 et 150 keV) et la précision des éléments d'électronique, ce temps ne varie que de quelques nanosecondes d'un événement à un autre de même type. L'instant d'arrivée

de ce signal peut également servir de temps de référence pour la détermination des temps de vol.

Le temps t_2 est le temps nécessaire à l'ion issu de la cible pour parcourir l'ensemble du dispositif de temps de vol.

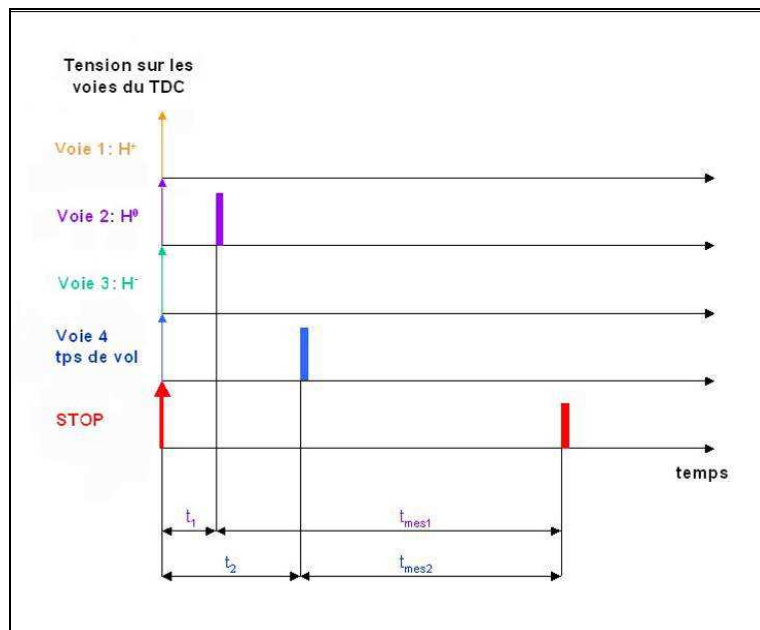


Figure 2-11 : Représentation schématique des signaux à l'entrée des voies du TDC.

Le signal STOP est une copie du signal délivré par le dispositif de temps de vol, mais retardé de 10 μ s. Les temps codés par le TDC sont les temps t_{mes1} et t_{mes2} . Il s'avère que la précision du retard délivré par le module « Gate and Delay » est de l'ordre de 200 ns (c'est la fluctuation du temps t_{mes1} pour un processus donné).

L'arrivée du signal donnant l'état de charge du projectile peut servir de référence en temps. On effectue lors de l'analyse, pour chaque événement, la soustraction entre $t_{mes2} - t_{mes1}$. Par cette procédure on élimine les fluctuations en temps du module « Gate and Delay ».

2.1.6.6 Définition d'un événement et mesure du temps

Un événement correspond à l'apparition d'un signal « STOP ». Il contient l'information sur l'état de charge du projectile (via le numéro de la voie) et celle sur la cible (via la mesure de temps de vol). Pour chaque événement, les données une fois codées sont transférées vers le module « mémoire ». Du fait que le faisceau incident soit monoatomique, l'intensité du

faisceau incident est obtenue en sommant pour chacune des buses le nombre de coups comptés dans les deux échelles (H^+ et H). A la fin d'une salve, l'ensemble de données du module « mémoire » est transféré vers la mémoire de l'ordinateur.

2.1.6.7 Formation des spectres de masse

Les temps mesurés par le temps de vol des ions positifs qui sont en coïncidence avec les projectiles H^+ et H constituent le spectre de la fragmentation. Chaque pic correspond à un processus de fragmentation donné. On peut ainsi en déduire les rapports de branchement des différents canaux de fragmentation en fonction de l'état de charge du projectile.

2.1.6.8 Programme d'acquisition

Le programme d'acquisition est construit avec le logiciel Kmax (SPARROW). L'organigramme de ce logiciel est illustré dans la figure 2-12. Il permet la gestion des modules situés dans le châssis CAMAC et l'enregistrement des données dans des fichiers d'analyse.

Cette application locale permet également une surveillance et un contrôle en ligne de l'expérience : affichage des mesures du nombre d'ions incidents, du spectre de fragments et du nombre de projectiles ayant interagit en fonction de l'état de charge émergent. Tous les paramètres de l'expérience sont enregistrés en début d'acquisition. En fin de bouffée ou salve (déterminée par un signal LAM délivré par l'échelle de buse), les comptages sont affichés et les données du module « mémoire » sont transférées vers la mémoire de l'ordinateur. Le temps nécessaire pour ce transfert dépend du nombre de données et varie de 0.5 à une dizaine de secondes. En fin de cycle (déterminé par un signal LAM délivré par l'échelle de cycle), l'ensemble des histogrammes de contrôle est réactualisé et les procédures de fin de mesure sont lancées.

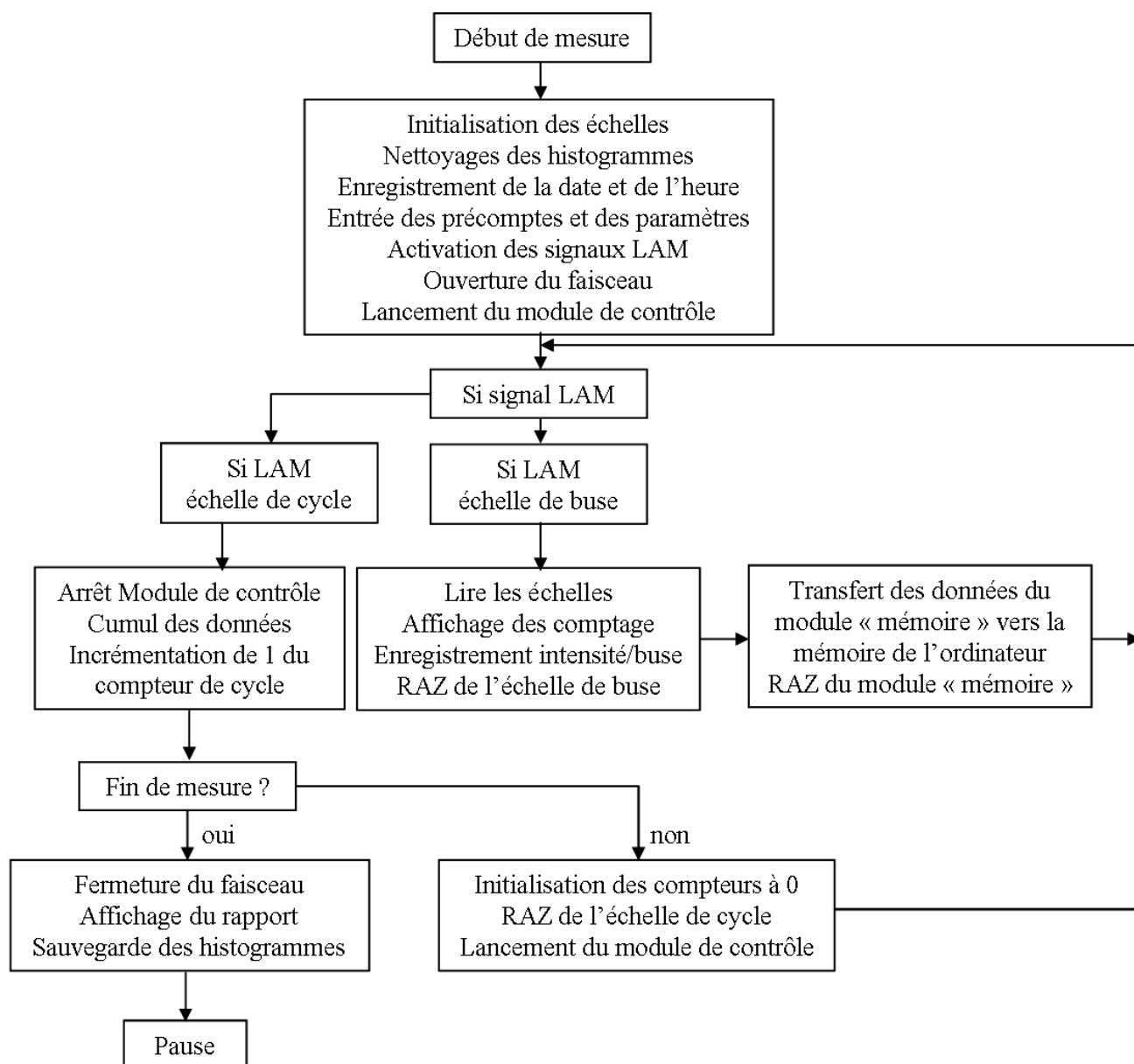


Figure 2-12 : Organigramme du programme d'acquisition.

2.2 Analyse des données

A chaque mesure (nombres de cycles et de buses donnés) correspond un enregistrement d'un fichier de données brutes dans lequel sont stockés les comptages et les événements de fragmentation. Ce fichier est une suite de lignes contenant des nombres binaires séparés par des « statuts » dont la répétition exclut les problèmes de sauvegarde. Les données de ce fichier sont extraites à partir de programmes d'analyse adaptés, destinés à sélectionner les informations de comptage et de temps de détection des projectiles et des différents ions issus de la fragmentation des molécules cible ayant interagit avec le faisceau de protons.

2.2.1 Les programmes d'analyse

2.2.1.1 Le programme anatdvura.f

Les données acquises durant les expériences sont brutes, elles contiennent un certain nombre d'événements stockés dans un « buffer » de taille inconnu. Ce dernier dépend du nombre d'ions détectés et de l'intensité du faisceau de protons incidents. Le fichier d'enregistrement brut est une suite de « mots » parmi lesquels il faut sélectionner ceux qui sont significatifs (statuts) et qui contiennent l'information. Le programme « anatdvura », écrit en langage Fortran77 permet de sélectionner l'information de ces « statuts » et de les sauver événement par événement dans un autre fichier.

2.2.1.2 Table d'événements « tabevt »

L'un des fichiers générés est « tabevt ». Il contient surtout des informations sur le faisceau de protons incidents, les temps des ions détectés dans le temps de vol et les temps des projectiles détectés en fin de parcours. Ci-dessous (tab. 2-1), est reportée une description plus détaillée des différentes caractéristiques d'un événement enregistré dans ce fichier.

Numéro de ligne	Description
1	N° de cycle
2	N° de la bouffée dans le cycle
3	N° de l'événement dans la bouffée
4	Ilects
5	$Ilects1 = \frac{Ilects - 1}{2}$
6 à 19	Displayechelle (status n° 23)
20	Header (Chapeau)
21	Nombre de temps : projectile proton H^+
22 à 44	Temps projectile proton
45	Nombre de temps : projectile neutre H^0
46 à 48	Temps projectile neutre
69	Nombre de temps : projectile négatif H^-
70 à 92	Temps projectile négatif
93	Nombre de temps : temps de vol
94 à 104	Temps sur le temps de vol
105	hp : marqueur projectile proton
106	hn : marqueur projectile neutre
107	hm : marqueur projectile négatif
108	Nombre de temps sur le temps de vol
109	Marqueur A7
110	Marqueur A9
111	Marqueur st (temps non physique)

Tab. 2-1 : Description d'un événement par 111 lignes.

L'événement est repéré par le numéro de cycle de l'expérience et puis par son numéro de bouffée (sachant que chaque cycle est composé de plusieurs bouffées) et finalement par son ordre dans la bouffée. Le nombre « Ilects » caractérise la taille mémoire occupée par l'événement quant à « Displaychelle » c'est une série de 14 lignes décrivant le faisceau de protons. Ensuite, sont reportés le nombre de projectiles détectés (H^+ , H^0 et H^-) et les temps correspondants. Puis sont reportés le nombre et les temps des fragments détectés par le temps de vol.

Les « A7 » représentent des événements auxquels ne correspondent pas de projectile coïncident. Ils sont dus au bruit au niveau du détecteur de temps de vol.

Les « A9 » représentent des événements sans fragments-cible en coïncidence. Ce nombre est une mesure du signal de bruit délivré par les détecteurs.

Les « st » indiquent les événements qui ne correspondent ni à un projectile détecté ni à un fragment de molécule. Ces temps ne sont pas physiques et sont dus aussi à un signal de bruit des détecteurs.

2.2.1.3 Le fichier « comptage » et le fichier « temps »

Le fichier « comptage » est également généré par l'exécution de « anadtvura.f ». Il contient un comptage cycle par cycle des informations. Il est composé de deux parties. La première partie contient un comptage général non approfondi tel que génère le programme d'analyse en ligne d'une expérience, ce dernier étant limité pour des raisons de temps d'affichage mais permettant un bon contrôle de l'expérience. La deuxième partie est plus approfondie et permet une analyse de tous les événements.

Le fichier « temps » reporte les temps d'arrivée des ions et des projectiles en coïncidence. Le `ltof1proton` donne par exemple le temps de vol d'un ion détecté en coïncidence avec un proton. Le temps d'un proton étant celui de référence, il suffit de soustraire les deux pour reporter le résultat dans un spectre de masse. Ce dernier contient alors l'information sur les différentes masses et différents états de charge des fragments des molécules ionisées.

2.2.1.4 Le programme « transfo.f90 »

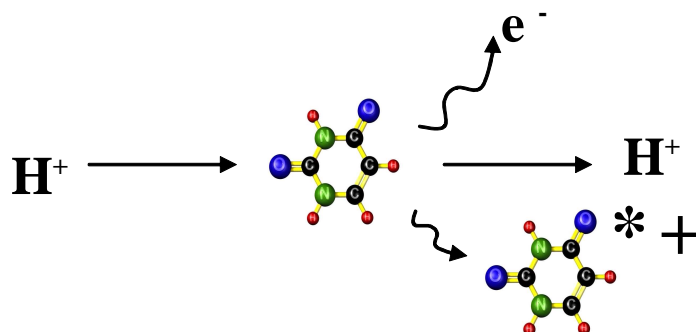
Traité avec le langage Fortran90, le programme `transfo.f90` permet de reconstruire à partir du fichier « `tabevt` » toutes les informations des événements classés. Il est également capable d'effectuer une analyse sur ces événements en sélectionnant les informations par bouffée de faisceau. Il permet aussi de classer par événement et par tableaux (cycle x bouffée) les comptages du nombre de protons incidents détectés sur le détecteur à barrière de surface BS1, du nombre de projectiles détectés de différents états de charge (H^+ , H^0 et H^-) en bout de la voie du dispositif expérimental, et aussi de tous les temps correspondants et le nombre des ions détectés et leurs temps de parcours. Les résultats de ce programme montrent la richesse des informations obtenues dans cette expérience.

2.3 Ionisation de bases d'ARN et d'ADN par impact de protons (20-150 keV)

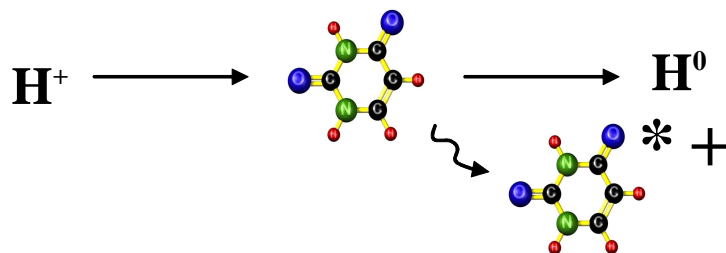
A partir de l'analyse des données, on peut caractériser les processus qui interviennent dans l'ionisation des molécules de la cible par impact de protons. A chaque processus on peut associer un état de charge du projectile différent en fin de réaction. Le dispositif de détection permet donc d'identifier la réaction ionisante mise en jeu. Le spectre de masse présenté pour toutes les bases étudiées correspond à la détection d'un seul ion en coïncidence avec le projectile en fin de parcours. Des événements présentant deux ions ou plus en coïncidence avec un projectile sont observés. Toutefois pour des protons incidents d'énergie de 80 keV, la coïncidence de deux ions détectés dans le dispositif de temps de vol avec un seul projectile représente typiquement quelques pourcents du total des événements. Ces événements ne sont pas présentés dans le spectre. Les événements de double ionisation conduisant à la formation d'un ion doublement chargé sont aussi détectés. Ils sont cependant en nombre négligeable, et par conséquent, non représentés dans nos spectres. Le dispositif permet également d'observer les événements de double capture électronique. Cette dernière étant très rare, moins de 0,2 % de tous les événements à 80 keV, la double capture électronique n'est pas présentée dans les spectres.

Nous présenterons, dans ce qui suit, les événements de simple ionisation de la cible, qui peuvent être initiés via deux mécanismes :

1) Ionisation directe de la cible : l'état de charge du projectile est inchangé comme l'indique l'équation de réaction ci-dessous. L'ionisation directe est associée à la détection d'un proton :



2) Ionisation par capture électronique : il y a changement de charge pour le projectile après collision. On détecte un atome d'hydrogène neutre :



Dans les deux cas, les molécules cibles irradiées (uracile par exemple) sont excitées et ionisées, puis peuvent se fragmenter donnant naissance à des espèces chargées et neutres.

2.3.1 Ionisation de l'uracile ($\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2$)

Sur la figure 2-13 est présenté le spectre de masse des ions issus de la fragmentation de l'uracile par impact de protons à 80 keV ($1,8v_0$). On sépare la contribution du processus de capture électronique (gris) de celui de l'ionisation directe (noir).

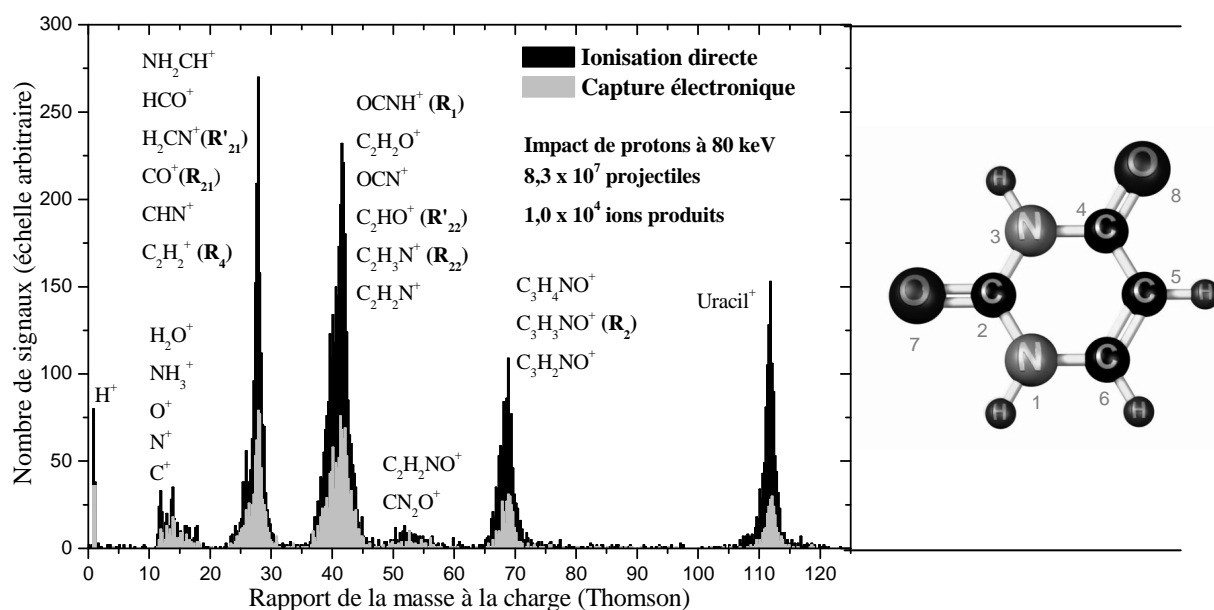


Figure 2-13 : Exemple d'un spectre de masse d'ionisation d'uracile ($\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2$, 112 uma) par capture électronique et par ionisation directe à 80 keV. Les fragments indiqués auprès de chaque région du spectre de masse correspondent à ceux identifiés par Denifl et al. [11] et Jochims et al. [12]. R_i et R_{ii} ($i=1,2,3,4$) correspondent aux différentes voies de fragmentation discutées dans le texte.

La fragmentation d'uracile a été également étudiée par impact d'électrons à différentes énergies : 200 eV ($3,8 v_0$) [13], 120 eV ($3,0 v_0$) [14] et 70 eV ($2,3 v_0$) [11] utilisant un spectromètre de masse quadripolaire. Le même type de spectromètre a aussi été utilisé par Jochims et al. [12] pour mesurer le taux de fragmentation d'uracile par photo-ionisation à 20 eV. Le tableau 2-2 compare les masses des ions issus de l'ionisation de l'uracile par impact de protons avec ceux identifiés par Denifl et al. [11] et Jochims et al. [12]. Les fragments indiqués dans le spectre des figures 2-13 et 2-14 sont ceux qui résultent de cette comparaison. En effet, l'utilisation de spectromètres de masse de haute résolution a permis à Denifl et al. [11] et Joachims et al. [12] d'identifier l'ensemble des pics résultant de la fragmentation, à l'exception de la masse 42 uma pour laquelle deux fragments moléculaires peuvent exister : OCN^+ et $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}^+$. Il est à noter que l'identification du fragment associé à la masse de 42 amu pourra être réalisé par la suite en étudiant l'uracile deutéré.

m/z (Thomson)		
Ionisation par impact de protons (20-150 keV)	Ionisation par impact d'électrons 70 eV [11]	Photo-ionisation à 20 eV [12]
111-112 (pic 112)	112 (Uracil ⁺)	112 (Uracile ⁺)
		96 ($\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}^+$) - faible
67-69 (pic 69)	69 ($\text{C}_3\text{H}_3\text{NO}^+$) 68 ($\text{C}_3\text{H}_2\text{NO}^+$)	70 ($\text{C}_3\text{H}_4\text{NO}^+$) - faible 69 ($\text{C}_3\text{H}_3\text{NO}^+$) 68 ($\text{C}_3\text{H}_2\text{NO}^+$)
50-56 (pic 56)	56 ($\text{C}_2\text{H}_2\text{NO}^+$ / CN_2O^+)	56 - faible 53 - faible 52 - faible
39-43 (pics 41 & 43)	43 (OCNH^+) 42 (OCN^+) 41 (C_2HO^+ / $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}^+$)	44 - faible 43 (OCNH^+) 42 ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}^+$) 41 (C_2HO^+ / $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}^+$) 40 ($\text{C}_2\text{H}_2\text{N}^+$) 39 - faible
26-28 (pic 28)	28 (CH_2N^+ / CO^+) 27 (CHN^+)	29 (NH_2CH^+ / HCO^+) - faible 28 (CH_2N^+) 27 (CHN^+) - faible 26 (C_2H_2^+) - faible
12-18 (pics 12 & 14)		18 (H_2O^+ impureté) - faible 17 (NH_3^+) - faible 14 (N^+) - faible
1	Non mesuré	Non mesuré

Tab. 2-2 : Comparaison des ions produits de l'ionisation de l'uracile par impact de protons (20-150 keV) avec ceux identifiés par Denifl et al. [11] et Jochims et al. [12].

Dans ces expériences, Denifl et al. [11] et Jochims et al. [12] ont montré que le pic détecté à la masse 111 uma, i.e., Uracil déhydrogéné, est négligeable. Dans nos expériences, la résolution du spectromètre ne permet pas de conclure sur cette observation du pic 111. Nous observons un pic à la masse 1 uma correspondant à la perte d'un atome d'hydrogène de la molécule mère, après ionisation. Il est à noter que la production d'ions H^+ n'a pas été observée par Denifl [11] ni par Jochims [12]. Cependant, cela pourrait être lié à l'acceptance de leurs dispositifs.

Comme nous l'avons déjà mentionné, le spectre de masse de la figure 2-13 ne présente pas de pics attribués aux ions doublement chargés localisés dans le groupe 2 – 10 uma (O^{2+} , C^{2+} et N^{2+}). Pour mémoire, la section efficace partielle de production de l'ion O^{2+} pour l'eau est d'un ordre de grandeur inférieure à celle de l'ion O^+ [15].

Nous reprendrons la discussion concernant les groupes de masse 27-28, 39-43, 50-56 et 67-69 uma, correspondant à la cassure du cycle, en comparant avec les spectres obtenus pour la thymine dans le paragraphe suivant.

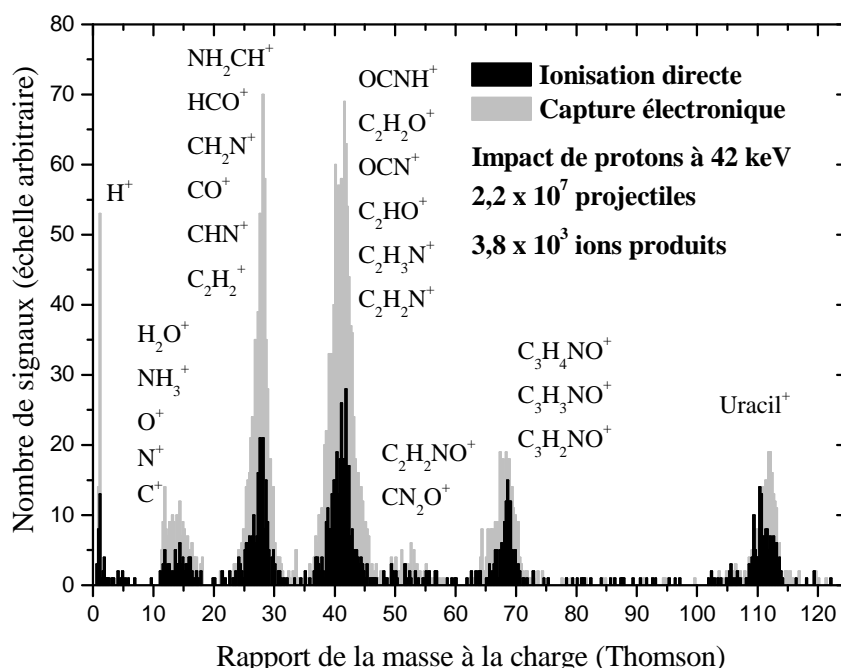


Figure 2-14 : Exemple d'un spectre de masse d'ionisation d'uracile ($C_4H_4N_2O_2$, 112 uma) par capture électronique et par ionisation directe à 42 keV. Les fragments indiqués auprès de chaque région du spectre de masse correspondent à ceux identifiés par Denifl et al. [11] et Jochims et al. [12].

Les mesures pour l'uracile ont été réalisées avec des protons de différentes énergies dans la gamme d'énergie de 20 à 150 keV/uma. Nous présentons dans la figure 2-14 le spectre obtenu avec des protons incidents de 42 keV/uma.

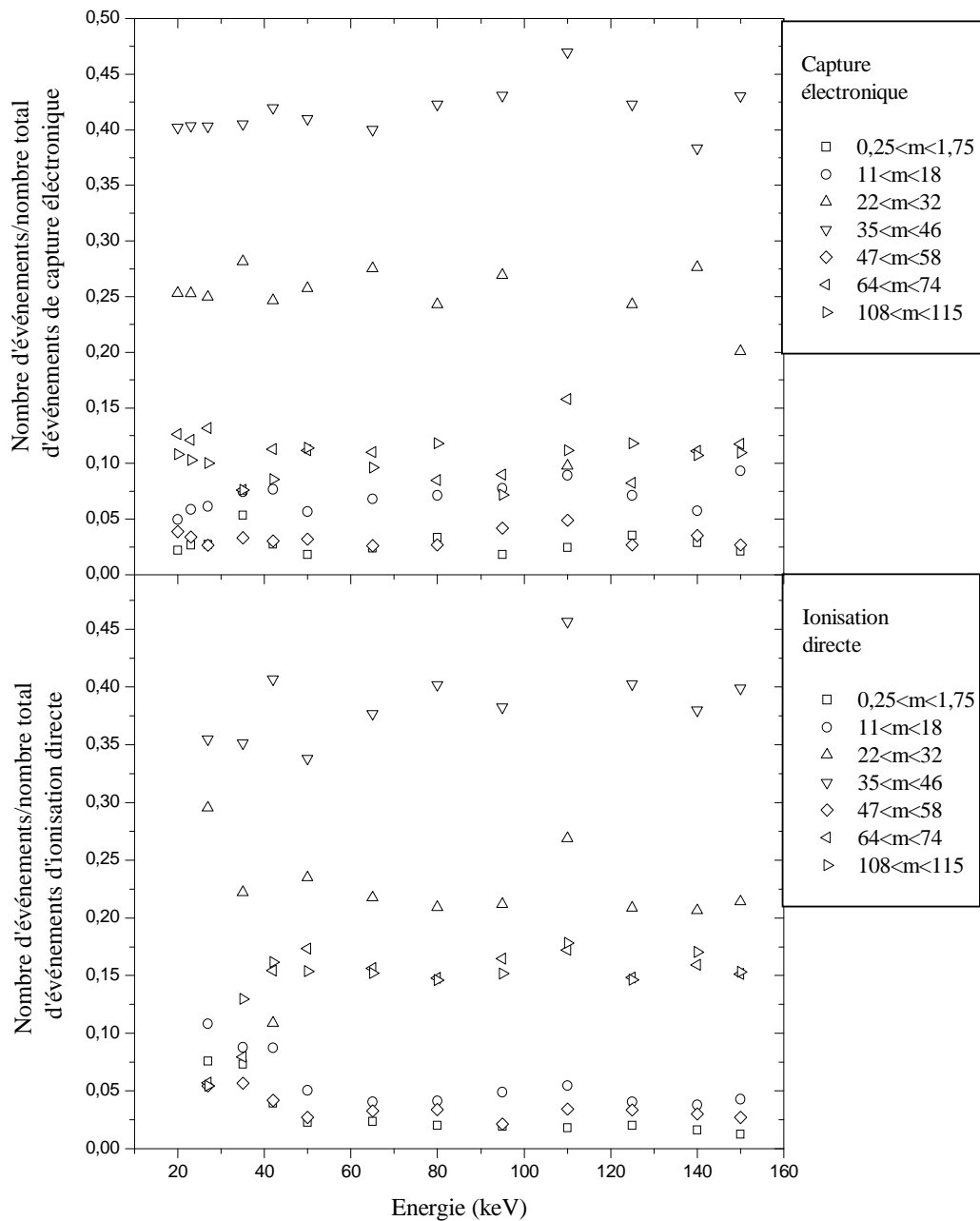


Figure 2-15 : Dépendance en fonction de l'énergie des protons du nombre d'événements des différentes régions de masse du spectre de l'uracile par rapport au nombre total d'événements pour chacun des deux processus d'ionisation : ionisation directe et ionisation par capture électronique.

Nous observons qu'à l'énergie 42 keV, le processus de capture électronique domine. Nous nous intéressons ici à l'évolution des spectres de fragmentation obtenus par ionisation directe ou par capture en fonction de l'énergie du projectile incident. Pour cela nous avons représenté dans la figure 2-15 les rapports de nombre d'événements dans une région donnée du spectre au nombre total d'événements dans le spectre en fonction de l'énergie du projectile. Dans le cadre supérieur, nous présentons les résultats pour la capture électronique et dans le cadre inférieur, ceux pour l'ionisation directe. Nous observons que ce rapport estimé pour la capture électronique est indépendant de l'énergie des protons incidents. Au contraire pour l'ionisation directe, le rapport présente deux comportements. A des énergies supérieures à 40 keV, il est relativement constant quelque soit le type de fragments. A des énergies inférieures à 40 keV, nous notons une diminution d'un facteur 3 des fragments de masse comprise entre 64 uma et 115 uma, et une augmentation ($\sim 3/2$) pour ceux de légères masses, i.e., $10 < m < 32$. Ce résultat est d'autant plus surprenant que le taux de production de H^+ , O^+ et OH^+ via l'ionisation dissociative de l'eau par impact de protons présente aussi une augmentation dans la gamme d'énergie incidente inférieure à 30 keV [15].

Dans la figure 2-16, nous comparons les spectres obtenus par impact de protons sur l'uracile (cumul des spectres obtenus dans le domaine d'énergie 20-150 keV [13]), les spectres obtenus par impact d'électrons à 200 eV [13] et ceux obtenus par impact d'ions C^{5+} [16].

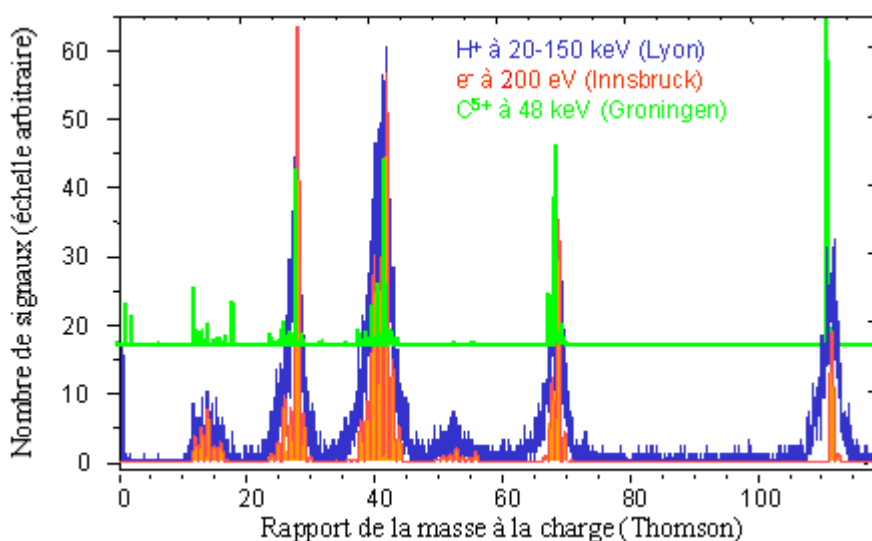


Figure 2-16 : Fragments produits par la collision de protons (bleu) [13], d'électrons (orangé) [13] et de C^{5+} (vert) [16] sur l'uracile en fonction de leur rapport masse sur charge. La courbe verte a été décalée pour plus de lisibilité. Ces courbes permettent une comparaison relative.

Sur cette figure, nous observons que suivant le type du rayonnement ionisant utilisé (électrons, protons, ou ions lourds multichargés), les régions en masse des fragments sont semblablement identiques mais l'intensité relative des différents canaux de fragmentation est différente. Autrement dit, les différentes voies dissociatives sont indépendantes de la nature de la particule incidente, contrairement au rapport de branchement pour ces voies. On remarque, par exemple, que le fragment ayant un rapport masse sur charge de 41 uma est majoritaire pour l'impact de protons alors que pour l'impact d'électrons, c'est celui ayant $m/q=27$ uma qui prédomine et dans le cas de l'impact de C^{5+} c'est le pic parent (112 uma) qui est majoritaire.

2.3.2 Ionisation de la thymine ($C_5H_6N_2O_2$)

La figure 2-17 présente le spectre de masse des ions obtenu par la fragmentation de la thymine par impact de protons à 80 keV ($1,8v_0$).

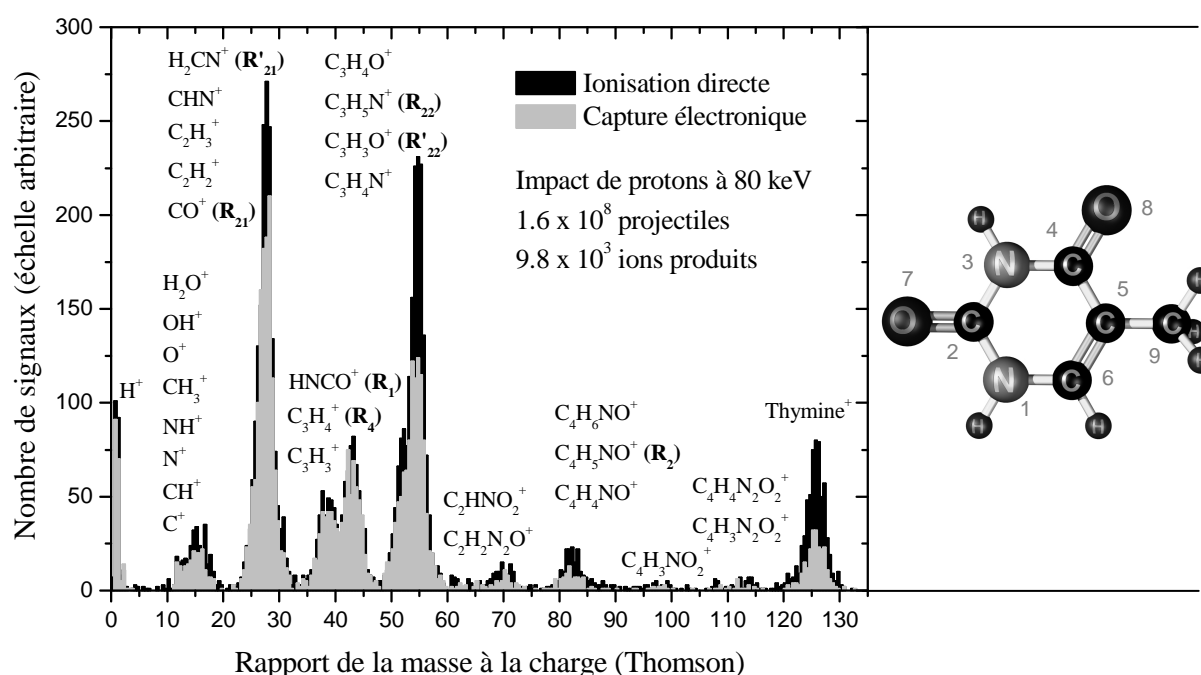


Figure 2-17 : Exemple d'un spectre de masse issu de l'ionisation de la thymine ($C_5H_6N_2O_2$, 126 uma) par capture électronique (gris) et par ionisation directe (noir) pour l'impact de protons à 80 keV. Les fragments indiqués auprès de chaque région du spectre de masse correspondent à ceux identifiés par Rice et al. [17], Imhoff et al. [18] et Jochims et al. [12]. R_i et R_{ii} ($i=1,2,3,4$) correspondent aux différentes voies de fragmentation discutées dans le texte.

On sépare la contribution du processus d'ionisation par capture électronique (gris) de celui de l'ionisation directe (noir). A cette énergie, on observe que le processus de l'ionisation directe domine celui de l'ionisation par capture électronique.

m / z (Thomson)			
Impact de protons (80 keV)	Impact d'électrons 70 eV [18]	Impact d'électrons 70 eV [17]	Photo-ionisation de la thymine à 20 eV [12]
125-127 (pic 126)	124-128 126 (thymine ⁺)	126	126 Thymine ⁺ (C ₅ H ₆ N ₂ O ₂ ⁺) 125 (C ₅ H ₅ N ₂ O ₂ ⁺) - faible
108-115 (pic 112)	112		
95-100 (pic 98)	97	97 - faible	97 (C ₄ H ₃ NO ₂ ⁺) - faible
80-84 (pic 83)	80-84 83 (C ₄ H ₅ NO ⁺) 82 (C ₄ H ₄ NO ⁺)	84 - faible 83 82	84 (C ₄ H ₆ NO ⁺) - faible 83 (C ₄ H ₅ NO ⁺) 82 (C ₄ H ₄ NO ⁺)
68-72 (pic 70)	71 70	71 - faible 70 - faible	71 (C ₂ HNO ₂ ⁺) - faible 70 (C ₂ H ₂ N ₂ O ⁺) - faible
53-56 (gamme 49-59, pic 55)	57 56 55 (C ₃ H ₅ N ⁺) 54 (C ₃ H ₄ N ⁺) 53 52	56 55 54 53 52	58 - faible 56 (C ₃ H ₄ O ⁺) 55 (C ₃ H ₅ N ⁺) 54 (C ₃ H ₄ N ⁺) 53 - faible 52 - faible
41-45 (pic 43)	45 44 (CH ₂ NO ⁺) 43 41-42	44 43 - faible 41 - faible	45 - faible 44 (CO ₂ ⁺ impureté) 43 (CHNO ⁺) - faible 41 - faible
37-40 (pic 39)	40 (C ₃ H ₄ ⁺ /CN ₂ ⁺) 39 (C ₃ H ₃ ⁺) 38 (C ₃ H ₂ ⁺) 37 (C ₃ H ⁺)	40 39 38 - faible 37 - faible	40 (C ₃ H ₄ ⁺) 39 (C ₃ H ₃ ⁺)
26-29 (pic 28)	29 28 (CO ⁺ /CH ₂ N ⁺) 27 (C ₂ H ₃ ⁺ /CHN ⁺) 26 (C ₂ H ₂ ⁺) 25 (C ₂ H ⁺)	29 - faible 28 27 26	29 - faible 28 (CH ₂ N ⁺) 27 (C ₂ H ₃ ⁺ or CHN ⁺) 26 (C ₂ H ₂ ⁺) - faible
12-18 (pic 15)	18 (H ₂ O ⁺) 17 (OH ⁺) 16 (CH ₄ ⁺ , O ⁺) 15 (CH ₃ ⁺) 14 (CH ₂ ⁺) 13 (CH ⁺) 12 (C ⁺)	Non mesuré	Non mesuré
1	2 (H ₂ ⁺) 1 (H ⁺)		

Tab. 2-3 : Identification et comparaison des ions produits de l'ionisation de la thymine par impact de protons à 80 keV (notre résultat) avec ceux produits par impact d'électrons (70 eV) [17, 18] et ceux produits par photoionisation [12].

Le tableau 2-3 présente la comparaison des pics observés lors de l'impact de protons (80 keV) avec ceux reportés par Rice et al. [17] et Imhoff et al. [18] lors de l'impact d'électrons (70 eV) et ceux reportés par Jochims et al. par photoionisation [12]. Les fragments indiqués dans le spectre de masse de la figure 2-17 sont ceux qui résultent de cette comparaison.

La molécule de thymine présente la même structure moléculaire que la molécule de l'uracile à l'exception du groupement méthyle (CH_3), qui remplace l'atome d'hydrogène à la position du carbone C5. Nous observons le pic parent et, comme pour l'uracile, le pic H^+ est présent de manière significative. Dans le groupe 10-20 uma nous pouvons relever la présence du pic à 15 uma correspondant à l'abstraction du groupement CH_3^+ . Enfin, comme pour l'uracile, nous observons entre le pic parent et les pics correspondant aux ions mono chargés, plusieurs pics correspondant à la dissociation du cycle. La comparaison des spectres obtenus pour l'uracile et pour la thymine va permettre de discuter l'origine de ces pics.

En effet, le pic observé à la masse 69 uma pour l'uracile et celui à la masse 83 uma pour la thymine peuvent être interprétés par l'extraction de l'acide isocyanique, i.e., HNCO (43 uma) (ou R_1 dans la suite de notre texte) du cycle aromatique, via un mécanisme de type retro Diels-Alders [19] (figure 2-18). Ce mécanisme est commun à toutes les molécules avec un cycle cyclohexane.

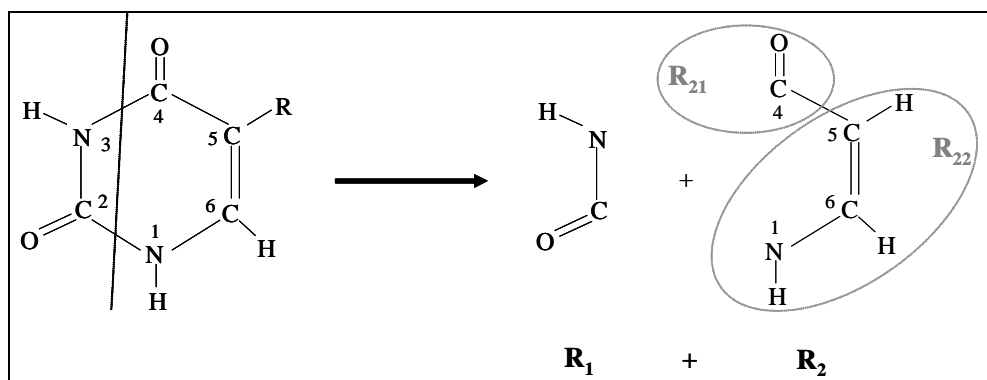


Figure 2-18 : Fragmentation de la molécule d'uracile (R est alors un atome d'hydrogène) et de thymine (R est alors un groupement méthyle) suivant le mécanisme de type rétro Diels-Alders en deux fragments : le fragment HNCO (R_1) et le fragment $\text{C}_3\text{H}_2\text{RNO}$ (R_2) qui lui-même peut encore se dissocier en libérant CO (R_{21}) et $\text{C}_2\text{H}_2\text{RN}$ (R_{22}).

Ce mécanisme de type retro Diels-Alder produit ainsi après une simple ionisation les fragments (R_1^+ , R_2) ou bien la contrepartie inverse (R_1 , R_2^+). Il est à noter que le fragment correspondant à R_2 , peut ou non se stabiliser via la formation d'un cycle. Le fragment R_1 , HNCO, correspond à la masse 43 uma qui est observée pour l'uracile et la thymine. Quand on compare aux autres pics dans un spectre, ce pic est particulièrement intense pour l'uracile, il l'est moins pour la thymine. Le fragment R_2 , C_3H_2RNO , correspond à la masse 69 uma dans le cas de l'uracile (R est alors un atome d'hydrogène) et à la masse 83 uma dans le cas de la thymine (R est alors un groupement méthyle).

Le pic correspondant au fragment R_1 semble plus abondant. Cependant, comme nous l'avons mentionné, le fragment R_2 peut se dissocier en deux fragments R_{21} et R_{22} . Le fragment CO (R_{21}) est observé (28 uma) et le fragment C_2H_2RN (R_{22} à 41 uma pour l'uracile) l'est également. Ce dernier fragment vient donc s'associer dans notre spectre au pic observé dans la région de masse 40-44 uma.

Une deuxième voie de dissociation du fragment R_2 pourrait être prise en compte. Elle concerne la rupture de la double liaison C=C donne lieu à la production de R'_{21} (H_2CN à 28 uma) d'une part et R'_{22} (C_2RO à 41 uma pour l'uracile) d'autre part comme indiqué schématiquement sur la figure 2-19.

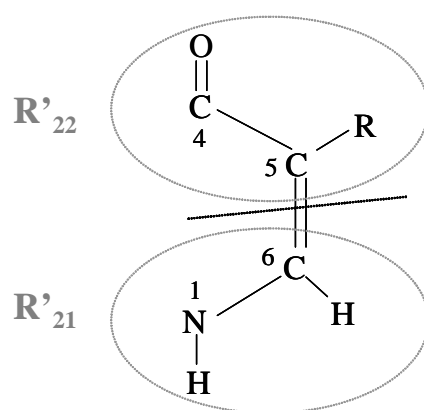


Figure 2-19 : Voie plausible de dissociation du fragment C_2H_2RN (R_2) en H_2CN (R'_{21}) et C_2HR (R'_{22}). R est un groupement méthyle dans la molécule de thymine et un atome d'hydrogène dans la molécule d'uracile.

Dans le spectre de la thymine, le fragment R_2 correspond à la masse 83 uma. Ce pic apparaît d'une intensité beaucoup plus faible que le pic correspondant dans le spectre de

l'uracile. Mais nous observons un pic très intense pour la masse 28 uma, correspondant au fragment CO et la masse 55 uma correspondant au fragment C_2H_2RN . Il est à noter que bien que les mécanismes de dissociation soient différents, le fragment neutre de masse 55 a aussi été observé par impact d'électrons de faibles énergies (< 30 eV) sur des nucléobases thymine [20].

Il apparaît ainsi que le fragment R_2 issu de la fragmentation suivant le mécanisme de type rétro Diels-Alders est beaucoup plus fragmenté dans le spectre de thymine que dans le spectre de l'uracile.

Un autre type de rupture du cycle pourrait être envisagé. Comme montré schématiquement dans la figure 2-20, il s'agit de l'élimination de C_2HR .

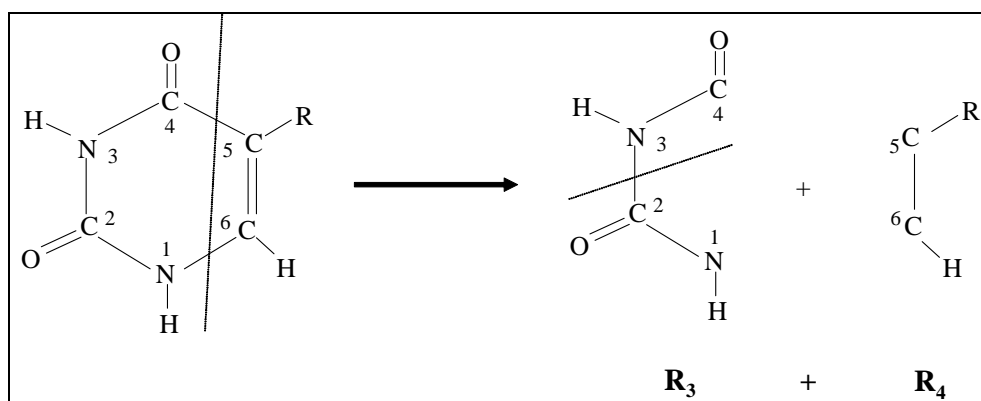


Figure 2-20 : Voie de fragmentation de la molécule d'uracile (R est un H) et de la molécule de thymine (R est un CH_3). Cette voie produit $C_2H_2N_2O_2$ (R_3) par élimination de C_2HR (R_4).

Après simple ionisation, on obtient soit les fragments (R_3^+, R_4) soit les fragments (R_4^+, R_3).

Le fragment R_3 correspondant à la masse 86 uma pour l'uracile n'est pas observé dans le spectre. Il en est de même pour la thymine. Toutefois, ce fragment neutre pourrait être formé dans un état électroniquement excité et, se redissocier produisant un ion positif de masse 43 uma ($HNCO^+$) et son contrepartie négatif ($HNCO^-$). Ce produit de dissociation viendrait ainsi contribuer au pic de la région 39-45 uma (uracile) et 43 uma (thymine), dont nous observons une intensité importante.

Les deux voies de fragmentation peuvent être comparées d'un point de vue énergétique en utilisant les résultats de calculs préliminaires de chimie quantique (non publiés) communiqués par M.C. Bacchus Montabonel. Dans la figure 2-21 est représenté le diagramme énergétique pour la dissociation de l'uracile après double ionisation. Mais nous avons aussi les énergies de dissociation après simple ionisation suivant les voies (R_1^+, R_2) , (R_1, R_2^+) , (R_3^+, R_4) et (R_3, R_4^+) . D'un point de vue énergétique, nous observons (R_3, R_4^+) est le processus le plus favorable et que la formation de (R_1, R_2^+) est le processus le moins favorable. Mais la discussion des spectres montre que les quatre voies de dissociation sont présentes.

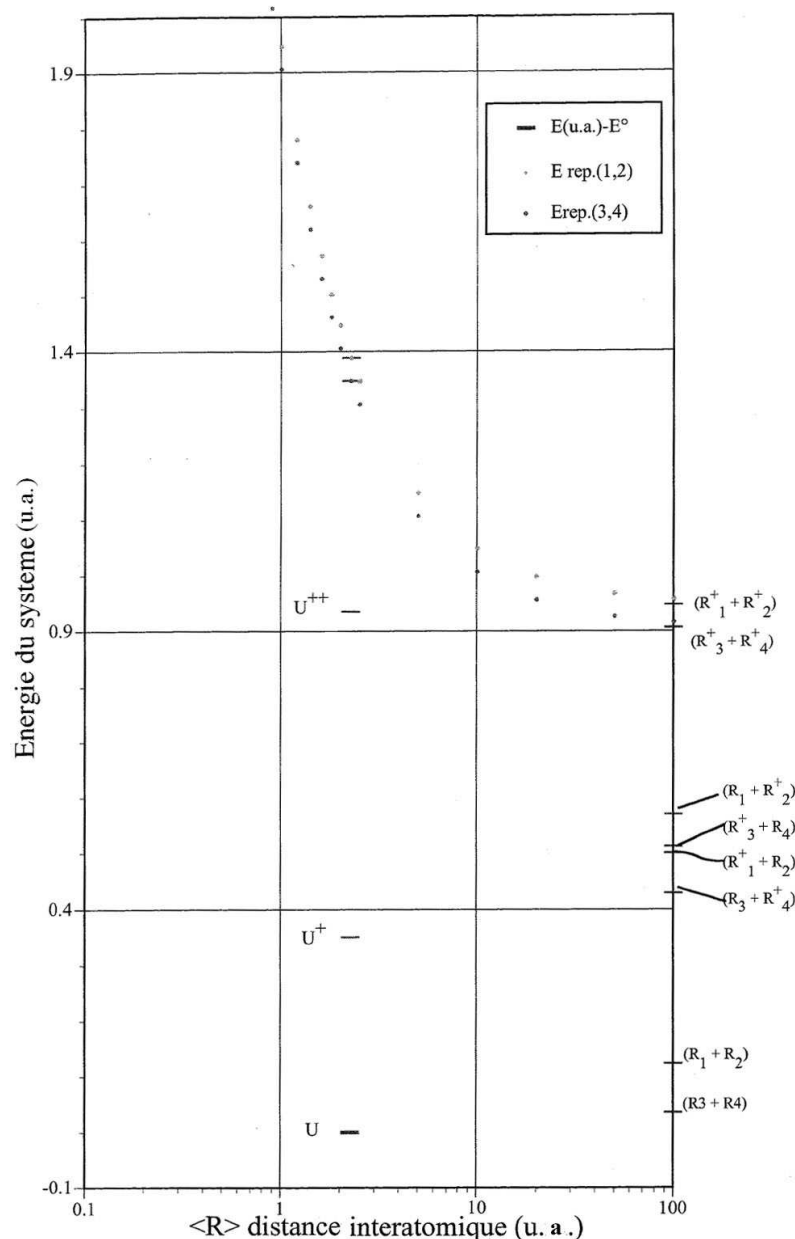


Figure 2-21 : Diagramme d'énergie des fragments d'uracile obtenu par les calculs de chimie quantique communiqués par M.C. Bacchus (résultats non publiés).

2.3.3 Ionisation de la cytosine ($C_4H_5N_3O$)

La figure 2-22 présente le spectre de masse de l'ionisation de la cytosine (111 uma) par impact de protons à 80 keV. Comme pour l'uracile et la thymine, nous séparons le processus de l'ionisation de la cible par capture électronique (gris) et celui de l'ionisation directe (noir). Ce dernier est le processus dominant impliqué dans la production de tous les pics mesurés. Nous observons aussi que le pic parent (111 uma) possède une intensité relative plus grande dans le cas de l'ionisation directe indiquant que le taux de fragmentation ayant lieu suite au processus de l'ionisation directe est plus faible que celui ayant lieu après le processus de capture électronique.

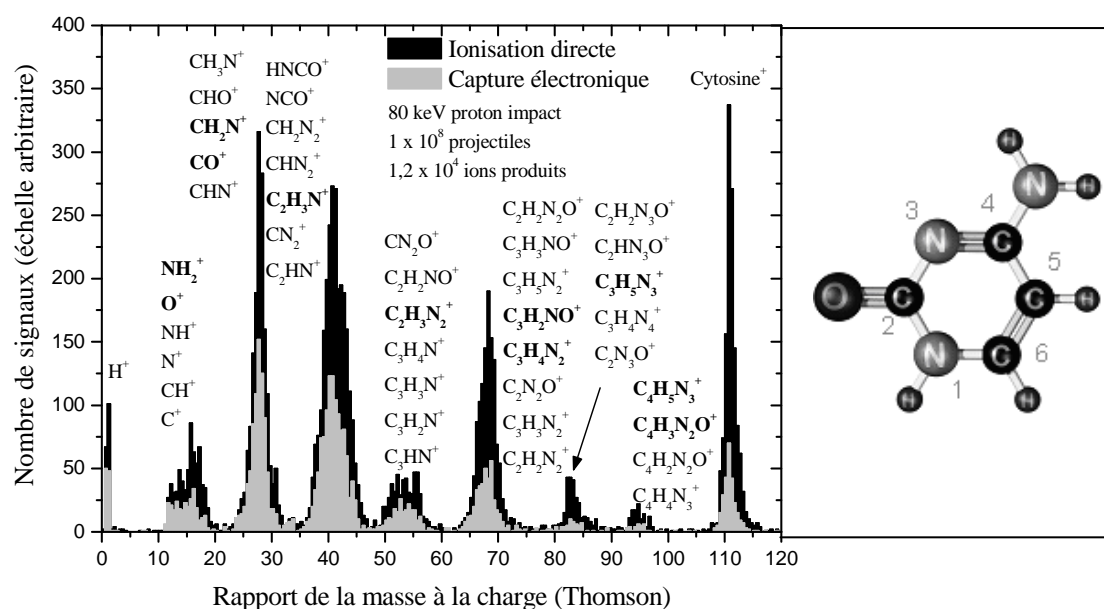


Figure 2-22 : Exemple d'un spectre de masse issu de l'ionisation de la cytosine ($C_4H_5N_3O$, 111 uma) par capture électronique (gris) et par ionisation directe (noir) lors de l'impact de protons à 80 keV.

Nous observons la présence du pic parent (111 uma), du pic de proton (1 uma) ainsi que sept groupes de masse, 12-18, 27-29, 39-43, 50-57, 66-70, 82-84 et 93-96 uma.

m / z (Thomson)		
Ionisation de la cytosine par impact d'électrons (70 eV) [17]	Ionisation de la cytosine par impact de protons à 80 keV	Identification des fragments
111	110-111 (pic 111)	$\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_3\text{O}^+$ (cytosine ⁺), $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_3\text{O}^+$
110 - faible		
95	93-96 (pic 95)	$\text{C}_4\text{H}_3\text{N}_2\text{O}^+$, $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_3^+$, $\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_2\text{O}^+$, $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_3^+$
94 - faible		
84 - faible	82-84 (pic 82)	$\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_3\text{O}^+$, $\text{C}_4\text{H}_5\text{NO}^+$, $\text{C}_2\text{HN}_3\text{O}^+$, $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_3^+$, $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_3^+$, $\text{C}_2\text{N}_3\text{O}^+$
83		
82 - faible		
70 - faible	66-70 (pic 68)	$\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_2\text{O}^+$, $\text{C}_3\text{H}_3\text{NO}^+$, $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2^+$, $\text{C}_3\text{H}_2\text{NO}^+$, $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2^+$, $\text{C}_2\text{N}_2\text{O}^+$, $\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2^+$, $\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_2^+$
66-69		
65 - faible	50-57 (pics 53 et 55)	CN_2O^+ , $\text{C}_2\text{H}_2\text{NO}^+$, $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_2^+$, $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}^+$, $\text{C}_3\text{H}_3\text{N}^+$, $\text{C}_3\text{H}_2\text{N}^+$, C_3HN^+
57 - faible		
55-56		
54 - faible		
51-53		
45 - faible	39-43 (pic 41)	HNCO^+ , CNO^+ , CH_2N_2^+ , $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}^+$, CHN_2^+ , $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}^+$, $\text{C}_2\text{H}_2\text{N}^+$, CN_2^+ , C_2HN^+
44		
39-43		
38		
37 - faible		
32 - faible	27-29 (pic 28)	CH_3N^+ , CHO^+ , CH_2N^+ , CO^+ , HCN^+ , C_2H_2^+
27-29		
26	12-18 (pic 16)	NH_2^+ , O^+ , NH^+ , N^+ , C^+ , H^+
25 - faible		
Non mesuré	1	

Tab. 2-4 : Comparaison des fragments produits suite à l'ionisation de la cytosine par impact de protons à 80 keV (notre résultat) et par impact d'électrons à 70 eV [17]. L'identification des pics est traduite par l'ensemble des fragments suggérés dans une troisième colonne.

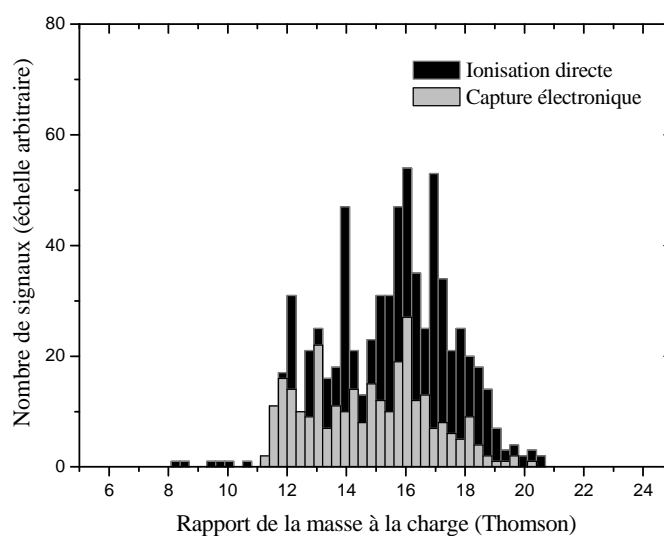


Figure 2-23 : Agrandissement de la région de masse 10-20 uma.

Les groupes de masse issus de la fragmentation de la cytosine sont reportés dans le tableau 2-4. Ce tableau contient aussi les pics de masse observés par J. M. Rice [17]. Nous suggérons ensuite dans une troisième colonne l'identification de ces pics notamment les principaux fragments (marqués en gras) issus des voies de fragmentation.

La figure 2-23 montre que, dans le premier groupe de masse, le groupement amine NH_2 (16 uma) et/ou l'atome d'oxygène (16 uma) représentent la masse qui contribue le plus. Le groupe NH_2 est facilement obtenu par une simple rupture de la liaison C-N de la molécule de cytosine produisant le fragment $\text{C}_4\text{H}_3\text{N}_2\text{O}$ à 95 uma. Puisque nous avons une simple ionisation, la charge positive pourrait se localiser sur l'un des deux fragments. L'atome d'oxygène peut aussi être abstrait de la molécule de cytosine via une rupture d'une double liaison chimique $\text{C}=\text{O}$, produisant O^+ . Toutefois, ce processus requiert plus d'énergie. L'abstraction du groupe amine et/ou de l'atome d'oxygène peut avoir lieu sans provoquer la dissociation du cycle. Cela est illustré dans le schéma de la figure 2-24 suivante :

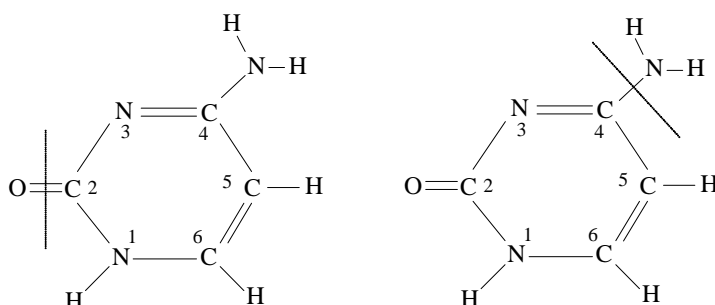


Figure 2-24 : Production du pic $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_3$ par expulsion de l'atome d'oxygène et du pic $\text{C}_4\text{H}_3\text{N}_2\text{O}$ par expulsion du groupement amine.

Le pic complémentaire de masse 95 uma est aussi présent dans le spectre de cytosine (figure 2-22) mais son intensité est faible. Cet observation suggère une voie de dissociation post ionisation compétitive, produisant essentiellement le fragment positif de masse 16 uma et son contrepartie neutre (95 uma). Ce dernier peut se trouver dans un état électronique excité dissociatif, initiant ou non la production de fragments de masses plus petites. Rice et al. [17] avait proposé une première voie de fragmentation qui commence par l'abstraction du groupement NH_2 (16 uma). Le fragment complémentaire, $\text{C}_4\text{H}_3\text{N}_2\text{O}$, libère ensuite un fragment HCN (27 uma). Nous obtenons ainsi une contribution du pic $\text{C}_3\text{H}_2\text{NO}$ (68 uma).

Une deuxième voie compétitive de fragmentation de la cytosine, schématisée sur la figure 2-25, produit CO^+ ou CNH_2^+ (28 uma), et le fragment de masse 83 uma (e.g.,

$C_3H_5N_3^+$). Les masses 28 et 83 uma figurent dans notre spectre de masse, suggérant la formation de contreparties neutres de masses respectives 83 et 28 uma. Ces fragments neutres associés peuvent être dans un état dissociatif. A titre d'exemple, le fragment neutre de masse 83 uma, que nous attribuons à $C_3H_5N_3$, peut subir à son tour une cassure de la liaison C4-C5. Cette rupture produit le fragment $CH_2N_2^+$ (42 uma) et le fragment $C_2H_3N^+$ (41 uma). Le fragment $C_3H_5N_3^+$ peut aussi subir la cassure de la double liaison C5-C6. Dans ce cas, les fragments obtenus sont $C_2H_3N_2^+$ (55 uma) et CH_2N^+ (28 uma). Ces masses sont également présentes dans notre spectre.

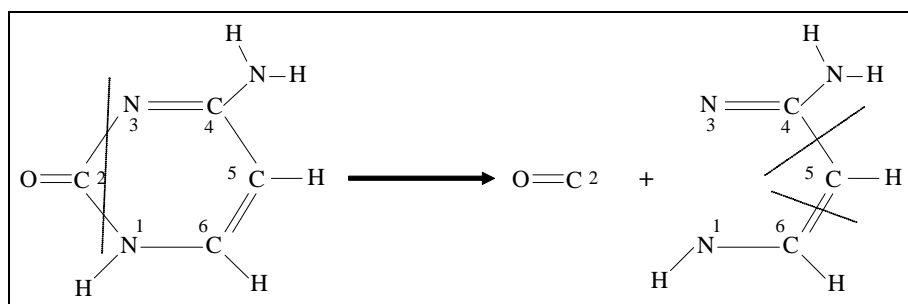


Figure 2-25 : Voie de fragmentation avec une expulsion de CO (28 uma). Le fragment complémentaire $C_3H_5N_3$ peut alors subir deux sortes de cassures, soit la cassure C4-C5 soit celle de C5-C6.

Rice et al. [17] a suggéré une troisième voie observée dans la fragmentation de la cytosine, c'est la réaction Diels-Alders (figure 2-26). Dans ce cas, la molécule de cytosine expulse le groupe HNCO (43 uma). Cela produit le fragment $C_3H_4N_2$ (68 uma). Cette expulsion peut être suivie par une perte de HCN (27 uma).

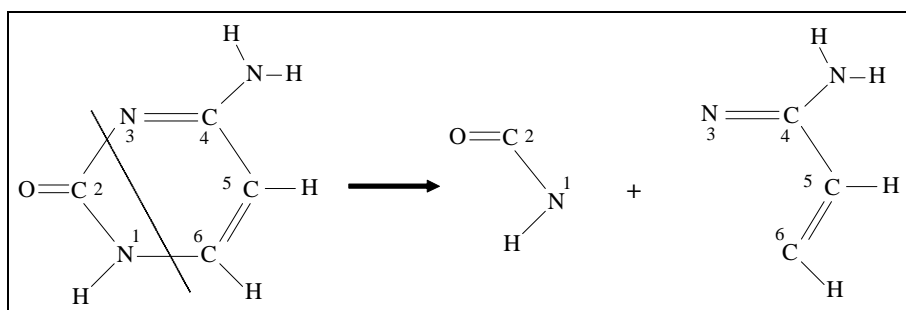


Figure 2-26 : Fragmentation de la cytosine par le mécanisme de type rétro Diels-Alders.

2.3.4 Ionisation de l'adénine ($C_5H_5N_5$)

La figure 2-27 montre le spectre de l'ionisation de l'adénine, ionisation par capture électronique et ionisation directe, après collision avec un faisceau de protons d'énergie 80 keV ($1,8 v_0$). Nous séparons également le processus d'ionisation par capture électronique de celui de l'ionisation directe. Comme pour les trois autres bases, l'amplitude des pics de masse est plus grande à 80 keV pour le processus de l'ionisation directe que pour le processus de l'ionisation par capture électronique.

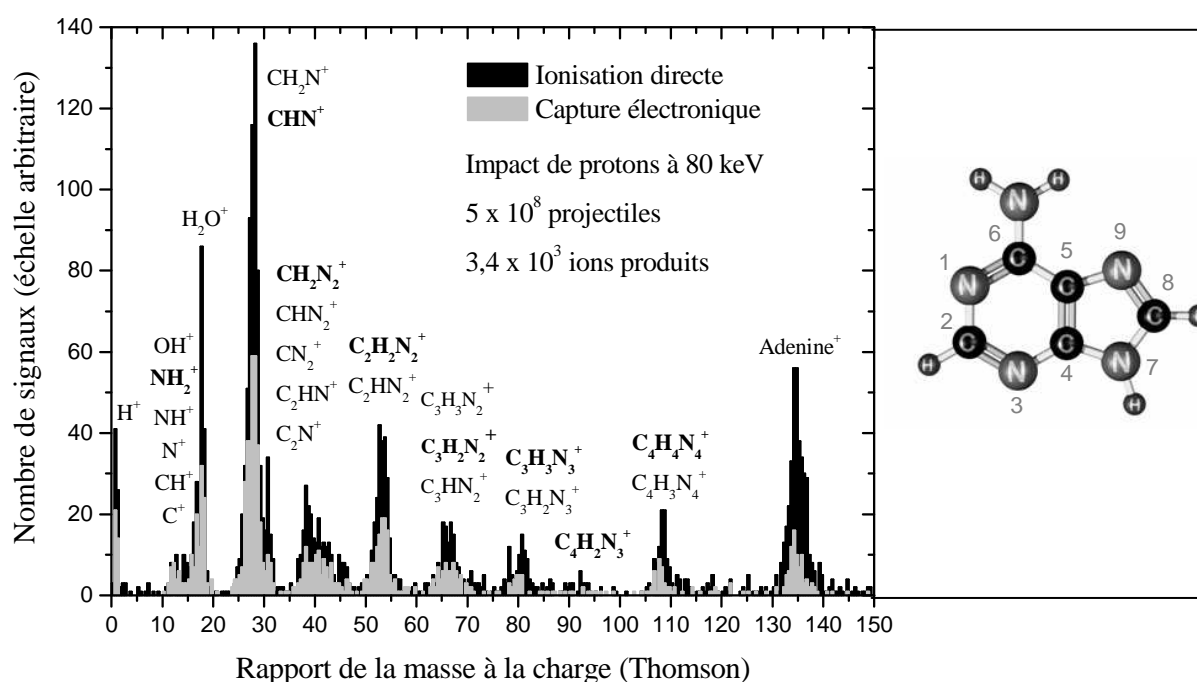


Figure 2-27 : Exemple d'un spectre de masse issu de l'ionisation de l'adénine ($C_5H_5N_5$, 135 uma), ionisation par capture électronique (gris) et ionisation directe (noir) lors de l'impact de protons à 80 keV.

Le tableau 2-5 compare les masses des ions issus de l'ionisation de l'adénine par impact de protons avec ceux identifiés par Jochims et al. [12] (photoionisation de l'adénine à 20 eV), d'une part, et ceux présentés par Rice et al. [21] (ionisation de l'adénine par impact d'électrons à 70 eV), d'autre part. Les fragments indiqués dans le spectre des figures 2-27 sont ceux qui résultent de cette comparaison. Les fragments identifiés par Jochims et Rice

sont identiques à l'exception de la masse 53 dont l'ion correspondant a été respectivement attribué à $C_3H_3N^+$ et $C_2HN_2^+$ par Brédy et al. [22] et Jochims et al. [12]. Le fragment $C_2HN_2^+$ est plus probable étant donné que le fragment $C_3H_3N^+$ requiert un réarrangement moléculaire durant son état métastable [12, 18].

m/z (Thomson)		
Ionisation de l'adénine par impact de protons (80 keV)	Ionisation de l'adénine par impact d'électrons 70 eV [21]	Photo-ionisation de l'adénine (20 eV) [12]
134-136 (pic 135)	135 134 - faible	135 (adénine ⁺) 134 (C ₅ H ₄ N ₅ ⁺)
	120 - faible	120 (C ₅ H ₄ N ₄ ⁺) - faible 119 (C ₅ H ₃ N ₄ ⁺) - faible
107-109 (pic 109)	108 107 - faible	108 (C ₄ H ₄ N ₄ ⁺) 107 (C ₄ H ₃ N ₄ ⁺)
92		92 (C ₄ H ₂ N ₃ ⁺)
78-82 (pic 81)	81 80	81 (C ₃ H ₃ N ₃ ⁺) 80 (C ₃ H ₂ N ₃ ⁺)
	70	70 (C ₂ H ₄ N ₃ ⁺)
64-68 (pic 66)	67 66 65	67 (C ₃ H ₃ N ₂ ⁺) 66 (C ₃ H ₂ N ₂ ⁺) 65 (C ₃ HN ₂ ⁺) - faible
52-54 (pic 53)	54 53	54 (C ₂ H ₂ N ₂ ⁺) 53 (C ₂ HN ₂ ⁺)
37-42 (36-47, pic 38)	43 42 - faible 41 - faible 40 39 38	43 (CH ₃ N ₂ ⁺) 42 (CH ₂ N ₂ ⁺) 41 (CHN ₂ ⁺) 40 (CN ₂ ⁺) - faible 39 (C ₂ HN ⁺) - faible 38 (C ₂ N ⁺) - faible
30-31 (pic 31: N ₂ H ₃ ⁺)		
27-29 (pic 28)	29 28 27	29 (CH ₃ N ⁺) 28 (CH ₂ N ⁺) 27 (CHN ⁺)
18 (H ₂ O ⁺) 17 (OH ⁺)	18 (H ₂ O ⁺) 17 (OH ⁺)	Non mesuré
12-16	Non mesuré	
1 (H ⁺)		

Tab. 2-5 : Identification et comparaison des ions produits de l'ionisation de l'adénine par impact de protons à 80 keV (notre résultat) avec ceux produits par impact d'électrons à 70 eV [21] et par impact de photons [12].

La principale voie de fragmentation est celle qui correspond à l'abstraction de l'adénine de l'acide cyanhydrique, HCN (27 uma). Etant donné la structure moléculaire de l'adénine (cf. fig. 2-27), HCN pourrait provenir de 3 sites d'abstraction, augmentant ainsi sa probabilité de production observé sur notre spectre. Nous obtenons également les fragments

108 uma, 81 uma et 54 uma que nous attribuons respectivement aux fragments $C_4H_4N_4^+$, $C_3H_3N_3^+$, et $C_2H_2N_2^+$. Ces trois masses figurent également dans le spectre de la figure 2-27.

Concernant la principale voie de fragmentation décrite ci-dessus, produisant HCN^+ et son contrepartie neutre, ce dernier si formé dans un état électronique dissociatif, peut subséquentement se fragmenter générant soit le fragment de masse 42 uma que nous attribuons à $CH_2N_2^+$, soit celui de masse 66 uma attribué ici à $C_3H_2N_2^+$ (figure 2-28).

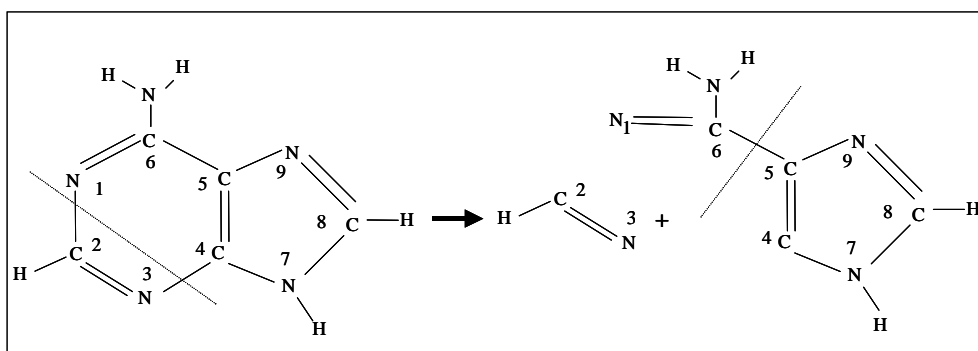


Figure 2-28 : Production du fragment $C_3H_2N_2$ (66 uma) par expulsion du groupe HCN suivie de l'expulsion du groupe CH_2N_2 . Le fragment $C_3H_2N_2$ subit à son tour l'expulsion d'un groupe HCN pour produire le fragment C_2HN (39 uma).

Dans la région de masse 12-16 uma, le spectre de l'adénine présente des pics 12 (C^+), 13 (CH^+), 14 (N^+), 15 (NH^+) et 16 (NH_2^+) uma.

La cassure de la liaison C-N génère NH_2 (16 uma) et le fragment associé $C_5H_3N_4$ (119 uma). Le fragment positif de masse 16 uma est présent dans notre spectre mais celui de masse 119 est très faible. Cette dernière voie de fragmentation a également été reportée par Schlatölter et al. [23]. Ceci est en accord avec l'interprétation reportée par Jochims et al. [12] sur la fragmentation après une photoionisation. L'adénine est dans un état métastable ($adénine^+$)* où la charge positive est localisée du côté du groupement amine NH_2 . Ce groupe peut se libérer du cycle sans provoquer la rupture de cette dernière. La production de cet ion domine celle des cations C^+ et N^+ dont la production nécessite la cassure de l'un des deux cycles de la molécule.

Enfin, nous signalons dans notre spectre la présence d'un pic important à la masse 18 uma. Ce pic correspond au fragment H_2O^+ et le pic à la masse 17 uma est attribué au fragment OH^+ dans le cas d'une ionisation dissociative de l'eau. Ce pic ne provient pas de la molécule de l'adénine du fait que l'atome d'oxygène ne fait pas partie de cette dernière. Ce pic provient de molécules résiduelles d'eau. Les spectres de l'adénine reportés par Brédy et al. [22] et Schlathölter et al. [23] représentent les seules mesures antérieures présentant des fragments dont la masse est inférieure à 20 uma. Parmi les événements de capture électronique mesurés par Brédy et al. [22], un pic de faible intensité de masse 18 uma a aussi été observé. Ce pic a été accordé à celui de l'impureté H_2O^+ où il s'agit de l'ionisation non dissociative de la molécule de l'eau.

Le spectre de masse reporté par Schlathölter et al. [23] de l'ionisation de l'adénine par impact de C^+ (1,67 keV/uma) présente également un pic à la masse 18 uma. Cette observation est en accord avec notre observation.

2.3.5 Rapport de branchement de capture électronique et d'ionisation directe de l'uracile

2.3.5.1 Séparation des processus : capture électronique et ionisation directe

Notre dispositif expérimental nous permet aussi de séparer le processus de l'ionisation directe de celui de l'ionisation par capture électronique et ainsi d'en déduire le rapport de branchement de la contribution de chacun des deux processus d'ionisation.

Sur la figure 2-29 est reporté le nombre d'événements correspondant à l'ionisation par capture électronique divisé par le nombre total d'événements d'ionisation $\left(\frac{N_{ICE}}{N_{ICE} + N_{ID}} \right)$.

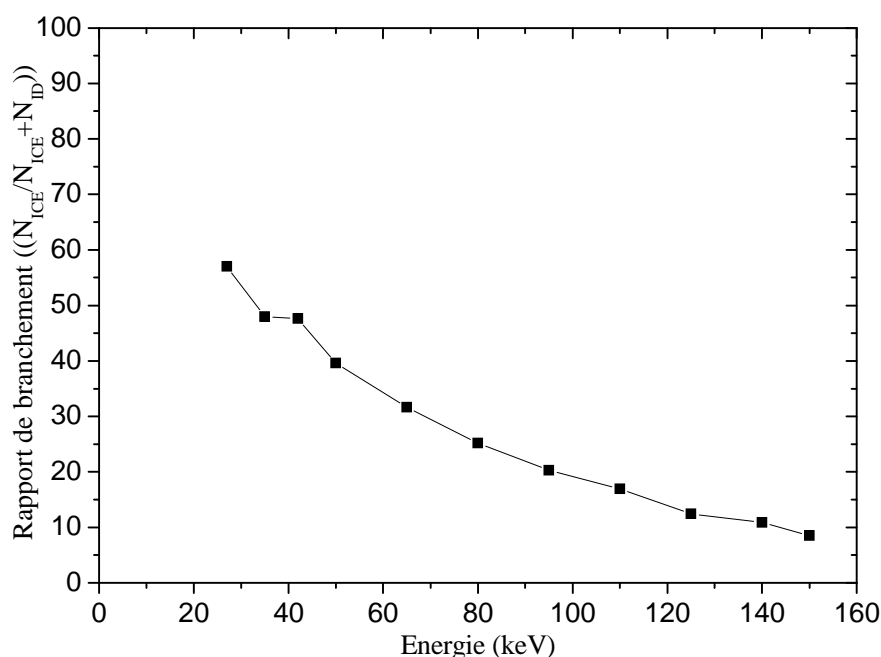


Figure 2-29 : Rapport de branchement du processus d'ionisation d'uracile par capture électronique par rapport à l'ionisation totale (capture électronique + ionisation directe) par impact de protons d'énergie comprise entre 27 et 150 keV.

2.3.5.2 Comparaison avec des résultats antérieurs

Le rapport de branchement du processus de capture électronique par rapport à l'ensemble des processus d'ionisation pour l'impact de protons dans notre domaine d'énergie a été mesuré pour plusieurs atomes et molécules cibles [15, 24] pour lesquels ce rapport présente une décroissance en fonction de l'énergie. En effet, la vitesse du proton devient de plus en plus grande que celle de l'électron occupant l'enveloppe externe de la molécule. Cela favorise l'ionisation directe par transfert radiatif d'énergie au détriment de l'ionisation par capture électronique. La figure 2-30 ci-dessous montre sur une échelle logarithmique en énergie nos résultats comparés à ceux obtenus sur H₂O [15] et ceux sur He, CO₂, CH₄ et O₂ dérivés de la section efficace absolue de l'émission d'électrons [24].

Ces molécules possèdent des liaisons figurant dans la molécule d'uracile comme C=O et C-H. L'atome He et la molécule O₂ correspondent respectivement au maximum et au minimum du rapport de branchement dans la gamme 20-100 keV. Pour les énergies

supérieures à 100 keV, les plus faibles rapports de branchement sont obtenus avec la molécule H_2 .

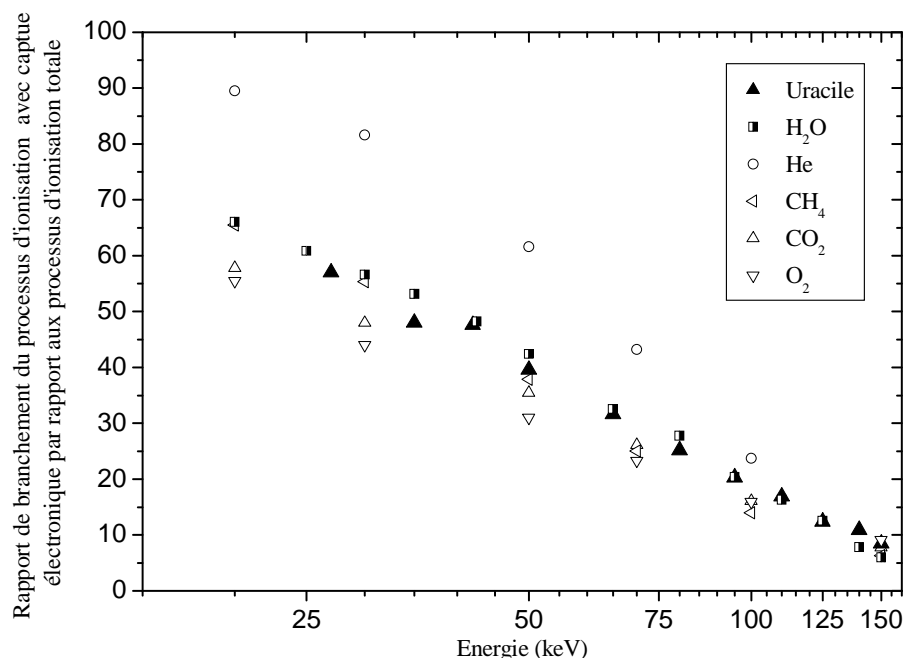


Figure 2-30 : Rapport de branchement du processus d'ionisation d'uracile par capture électronique par rapport à l'ionisation totale (capture électronique + ionisation directe) pour l'impact de protons entre 27 et 150 keV et comparaison avec les résultats sur H_2O [15], et ceux sur He, CH_4 , CO_2 et O_2 [24].

2.3.5.3 Contribution relative de l'ionisation directe et de la capture électronique

Sur la figure 2-31 ci-dessous est reporté le taux d'événements d'ionisation par capture électronique par rapport au nombre de protons incidents (N_{ICE}/N_P) en fonction de l'énergie du faisceau de protons pour une température d'évaporation d'uracile dans la gamme de 195–200°C. On observe que le rapport N_{ICE}/N_P décroît quand l'énergie augmente pour une température donnée.

Le taux N_{ICE}/N_P décroît d'un facteur 25 en allant de 27 à 150 keV, un résultat très comparable au facteur 21 observé dans le taux de capture électronique de l'impact de protons sur l'eau [15]. A partir des points expérimentaux on peut en déduire un ajustement illustré par la courbe en tiret. A partir de cet ajustement et de celui de la figure 2-29, on peut en déduire la courbe en pointillée grise qui traduit le rapport des événements d'ionisation directe au nombre

de protons incidents N_{ID}/N_P . On notera que ce rapport diminue d'un facteur 3 pour la gamme d'énergie 27 à 150 keV, ce résultat est en accord avec celui obtenu par P. Moretto-Capelle qui a observé une faible dépendance en énergie du taux d'émission d'électrons par impact de protons sur l'uracile [25].

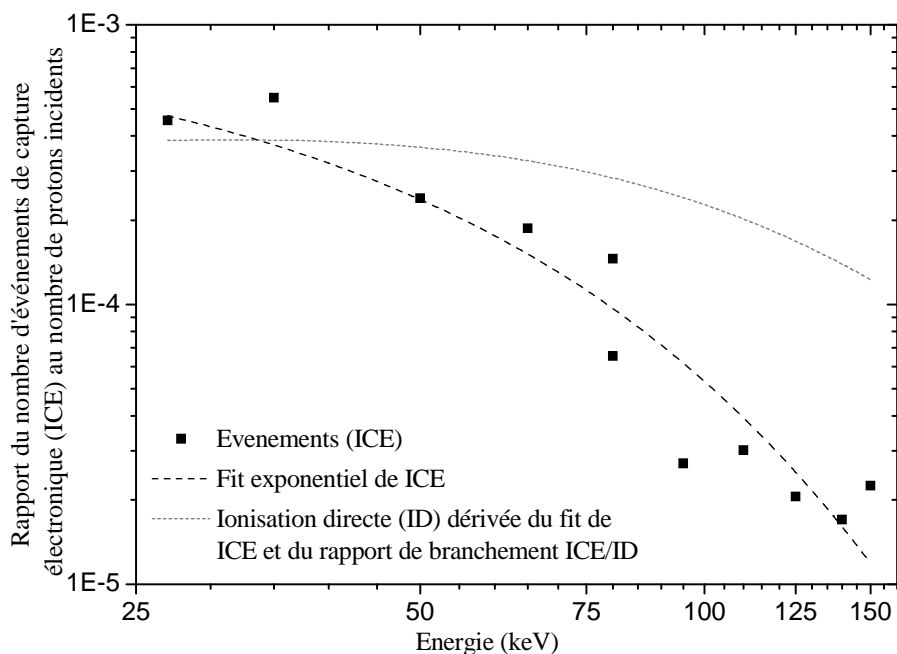


Figure 2-31 : Rapport des événements d'ionisation par capture électronique (ICE) sur le nombre de protons incidents pour l'uracile à température entre 194-200 °C.

La capture électronique ainsi que l'ionisation directe de l'impact de protons sur l'uracile montrent une décroissance en fonction de l'énergie dans la figure 2-31. Ce résultat est à rapprocher du résultat présenté dans la figure 2-15 où on observe qu'il n'y a pas de dépendance en fonction de l'énergie des protons du nombre d'événements des différentes régions de masse du spectres de l'uracile par rapport au nombre total d'événements pour chacun des deux processus d'ionisation : ionisation directe et ionisation par capture électronique. Ainsi la décroissance en fonction de l'énergie des protons des processus L'ionisation par capture électronique ainsi que l'ionisation directe ne sont pas accompagnées par une augmentation ou diminution de fragmentation de la molécule concernée.

2.3.6 Rapport de branchement de capture électronique et d'ionisation directe des autres bases : thymine, cytosine et adénine

Nous présentons dans le tableau 2-6 le rapport de branchement du nombre d'événements d'ionisation par capture électronique par rapport au nombre total d'ionisation $\left(\frac{N_{ICE}}{N_{ICE} + N_{ID}} \right)$ obtenu avec un faisceau de protons à une énergie de 80 keV, et ce, pour les trois bases : thymine, cytosine et adénine. Dans ce tableau sont aussi reportés les résultats obtenus avec d'autres atomes ou molécules cibles.

Molécule cible	$N_{ICE} / (N_{ICE} + N_{ID})$	1 ^{ère} énergie d'ionisation
Adénine	$27,1 \pm 4$ (ce travail)	8.20 ± 0.03 [12]
Cytosine	$27,6 \pm 4$ (ce travail)	8.45
Thymine	$26,6 \pm 4$ (ce travail)	8.82 ± 0.03 [12]
Uracile	$25,4 \pm 2$ (ce travail)	9.15 ± 0.03 [12]
Eau	$27,8 \pm 2$ [15]	12.621 ± 0.002 [26]
Hélium	37,2 [24]	24.58741 [27]
Néon	30,0 [24]	21.56454 ± 0.00001 [27]
Argon	20,8 [24]	15.759 ± 0.001 [27]
Krypton	20,6 [24]	13.99961 ± 0.00001 [27]
H ₂	24,3 [24]	15.42593 ± 0.00005 [26]
N ₂	23,4 [24]	15.581 ± 0.008 [26]
O ₂	22,0 [24]	12.0697 ± 0.0002 [26]
CO ₂	22,0 [24]	13.777 ± 0.001 [26]
CH ₄	21,2 [24]	12.61 ± 0.01 [28]
CO	21,1 [24]	14.014 ± 0.0003 [26]

Tab. 2-6 : Rapport de branchement de la capture électronique par rapport à l'ionisation totale dans le cas d'une collision proton (80 keV) et molécule cible. La troisième colonne présente la première énergie d'ionisation des molécules et atomes reportés.

Nous observons que nos valeurs de rapport de branchement des bases étudiées sont supérieures ou égales à celles des molécules comme H₂O, N₂ et CH₄ qui possèdent des énergies d'ionisation plus grandes.

2.4 Table des figures

Figure 2-1 : Schéma descriptif de l'accélérateur SAMES	32
Figure 2-2 : Schéma descriptif du dispositif expérimental.....	34
Figure 2-3 : Schéma de principe du système d'échantillonnage	35
Figure 2-4 : Représentation schématisée des chambres de collision et d'analyse.	36
Figure 2-5 : Représentation schématisée de l'obtention du jet par chauffage de la poudre.....	37
Figure 2-6 : Schéma du système d'identification des ions par temps de vol.....	39
Figure 2-7 : Plan de focalisation.	40
Figure 2-8 : Géométrie de base pour un spectromètre à temps de vol avec deux régions en champ électrique.	41
Figure 2-9 : Architecture du système d'acquisition.	45
Figure 2-10 : Représentation de la structure temporelle des signaux commandant l'acquisition de données.	46
Figure 2-11 : Représentation schématisée des signaux à l'entrée des voies du TDC.	50
Figure 2-12 : Organigramme du programme d'acquisition.	52
Figure 2-13 : Exemple d'un spectre de masse d'ionisation d'uracile ($C_4H_4N_2O_2$, 112 uma) par capture électronique et par ionisation directe à 80 keV. Les fragments indiqués auprès de chaque région du spectre de masse correspondent à ceux identifiés par Denifl et al. [13] et Jochims et al.[14]. Ri et Rii (i =1,2,3,4) correspondent aux différentes voies de fragmentation discutées dans le texte	57
Figure 2-14 : Exemple d'un spectre de masse d'ionisation d'uracile ($C_4H_4N_2O_2$, 112 uma) par capture électronique et par ionisation directe à 42 keV. Les fragments indiqués auprès de chaque région du spectre de masse correspondent à ceux identifiés par Denifl et al. [11] et Jochims et al.[12]. Ri et Rii (i =1,2,3,4) correspondent aux différentes voies de fragmentation discutées dans le texte	59
Figure 2-15 : Dépendance en fonction de l'énergie des protons du nombre d'événements des différentes régions de masse du spectres de l'uracile par rapport au nombre total d'événements pour les deux processus d'ionisation : ionisation directe et ionisation par capture électronique.....	60
Figure 2-16 : Fragments produits par la collision de protons (bleu) [13], d'électrons (orangé) [13] et de C^{5+} (vert) [16] sur l'uracile en fonction de leur rapport masse sur charge. La courbe verte a été décalée pour plus de lisibilité. Ces courbes permettent une comparaison relative.	61
Figure 2-17 : Exemple d'un spectre de masse issu de l'ionisation de la thymine ($C_5H_6N_2O_2$, 126 uma) par capture électronique (gris) et par ionisation directe (noir) pour l'impact de protons à 80 keV. Les fragments indiqués auprès de chaque région du spectre de masse correspondent à ceux identifiés par Rice et al. [17], Imhoff et al. [18] et Jochims et al. [12]. Ri et Rii (i=1,2,3,4) correspondent aux différentes voies de fragmentation discutées dans le texte.	62
Figure 2-18 : Fragmentation de la molécule d'uracile (R est alors un atome d'hydrogène) et de thymine (R est alors un groupement méthyle) suivant le mécanisme de type rétro Diels-Alders en deux fragments : le fragment HNCO (R_1) et le fragment C_3H_2RNO (R_2) qui lui-même peut encore se dissocier en libérant CO (R_{21}) et C_2H_2RN (R_{22})	64
Figure 2-19 : Voie plausible de dissociation du fragment C_2H_2RN (R_2) en H_2CN (R'_{21}) et C_2HR (R'_{22}). R est un groupement méthyle dans la molécule de thymine et un atome d'hydrogène dans la molécule d'uracile.....	65
Figure 2-20 : Voie de fragmentation de la molécule d'uracile (R est un H) et de la molécule de thymine (R est un CH_3). Cette voie produit $C_2H_2N_2O_2$ (R_3) par élimination de C_2HR (R_4)....	66

Figure 2-21 : Diagramme d'énergie des fragments d'uracile obtenu par les calculs de chimie quantique communiqués par M.C. Bacchus (résultats non publiés)..	67
Figure 2-22 : Exemple d'un spectre de masse issu de l'ionisation de la cytosine ($C_4H_5N_3O$, 111 uma) par capture électronique (gris) et par ionisation directe (noir) lors de l'impact de protons à 80 keV.	68
Figure 2-23 : Agrandissement de la région de masse 10-20 uma.	69
Figure 2-24 : Production du pic $C_4H_5N_3$ par expulsion de l'atome d'oxygène et du pic $C_4H_3N_2O$ par expulsion du groupement amine.	70
Figure 2-25 : Voie de fragmentation avec une expulsion de CO (28 uma). Le fragment complémentaire $C_3H_5N_3$ peut alors subir deux sortes de cassures, soit la cassure C4-C5 soit celle de C5-C6.	71
Figure 2-26 : Fragmentation de la cytosine par le mécanisme de type rétro Diels-Alders.	71
Figure 2-27 : Exemple d'un spectre de masse issu de l'ionisation de l'adénine ($C_5H_5N_5$, 135 uma) par ionisation avec capture électronique (gris) et par ionisation directe (noir) lors de l'impact de protons à 80 keV.	72
Figure 2-28 : Production du fragment $C_3H_2N_2$ (66 uma) par expulsion du groupe HCN suivie de l'expulsion du groupe CH_2N_2 . Le fragment $C_3H_2N_2$ subit à son tour l'expulsion d'un groupe HCN pour produire le fragment C_2HN (39 uma).	74
Figure 2-29 : Rapport de branchement du processus d'ionisation d'uracile par capture électronique par rapport à l'ionisation totale (capture électronique + ionisation directe) par impact de protons d'énergie comprise entre 27 et 150 keV.	76
Figure 2-30 : Rapport de branchement du processus d'ionisation d'uracile par capture électronique par rapport à l'ionisation totale (capture électronique + ionisation directe) pour l'impact de protons entre 27 et 150 keV et comparaison avec les résultats sur H_2O [15], et ceux sur He, CH_4 , CO_2 et O_2 [24].	77
Figure 2-31 : Rapport des événements d'ionisation par capture électronique (ICE) sur le nombre de protons incidents pour l'uracile à température entre 194-200 °C.	78

2.5 Bibliographie

1. M. Carré, M. Druetta, M. L. Gaillard, H. H. Bukow, M. Horani, A.L. Roche, and M. Velghe, *Mol. Phys.* 40 (1980) 1453.
2. A. M. Pointu, J. Perrin, J. Jolly, *Technique de l'ingénieur, Traité génie électrique*, D2835 (1997).
3. G. Bruhat, *Electricité*, 8ème édition, Masson & cie, 1963, Paris.
4. Thermocouple type K, gaine acier réfractaire AISI 310 (1100°C), TC Direct, code : 405-276.
5. L. Cordis, G. Ganteför, J. Heblich, A Ding, *Z. Phys. D*, 3 (1986) 323.
6. U. Boesl, R. Weinkauff, E.W. Schlag, *Int. J. Mass. Spectrom. Ion Processes*, 112 (1992) 121.
7. A. E. Cameron, D. F. Eggers, *Rev. Sci Instr.*, 19 (1948) 605.
8. H. S. Katzenstein, S. S. Friedland, *Rev. Sci. Instr.*, 26 (1955) 324.
9. M. M. Wolff, W. E. Stephens, *Rev. Sci. Instr.*, 24 (1953) 616.
10. W. C. Wiley, I. H. McLaren, *Rev. Sci Instr.*, 26 (1955) 1150.
11. S. Denifl, B. Sonnweber, G. Hanel, P. Scheier, and T. D. Märk, *Int. J. Mass Spectrom.* 238 (2004) 47.
12. H. W. Jochims, M. Schwell, H. Baumgärtel, and S. Leach, *Chem. Phys.* 314 (2005) 263.
13. B. Coupier, B. Farizon, M. Farizon, M. J. Gaillard, F. Gobet, N. V. de Castro Faria, G. Jalbert, S. Ouaskit, M. Carré, B. Gstyr, G. Hanel, S. Denifl, L. Feketeova, P. Scheier, and T. D. Märk, *Eur. Phys. J. D* 20 (2002) 459.
14. S. Feil, K. Gluch, S. Matt-Leubner, P. Scheier, J. Limtrakul, M. Probst, H. Deutsch, K. Becker, A. Stamatovic, and T. D. Märk, *J. Phys. B* 37 (2004) 3013.
15. F. Gobet, S. Eden, B. Coupier, J. Tabet, B. Farizon, M. Farizon, M. J. Gaillard, M. Carré, S. Ouaskit, T. D. Märk, and P. Scheier, *Phys. Rev. A* 70 (2004) 062716.
16. J. de Vries, R. Hoekstra, R. Morgenstern, and T. Schlathölter, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 35 (2002) 4373.
17. J. M. Rice, G. O. Dudek, and Michael Barber, *J. Am. Chem. Soc.* (1965)
18. M. Imhoff, Z. Deng, and M. Huels, *Int. J. Mass Spectrom.* 245 (2005) 68.
19. McCloskey, J. A. (1974) in *Basic Principles in Nucleic Acid Chemistry* (Ts'o, P. O. P., ed) Vol. I, Chap. 3, Academic Press, New York.
20. H. Abdoul-Carime, P.C. Dugal, L. Sanche, *Radiat. Research*, 153, 23, (2000).
21. J. M. Rice, G. O. Dudek, *J. Am. Chem. Soc.* 89 (1967) 2719.
22. R. Bredy, J. Bernard, L. Chem, B. Wei, A. Salmoun, T. Bouchana, M.C. Buchet-Poulizac, S. Martin, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* 235 (2005) 392.
23. T. Schlathölter, F. Alvarado, S. Bari, and R. Hoekstra, *Physica Scripta* 73 (2006) C113.
24. M. E. Rudd, R. D. DuBois, L. H. Toburen, C. A. Ratcliffe, and T. V. Goffe, *Phys Rev. A* 28 (1983) 3244.
25. P. Moretto-Capelle and A. Le Padellec, *Phys. Rev. A* 74 (2006) 062705.
26. NIST Chemistry WebBook. Available from <http://webbook.nist.gov/>.

27. *D.R. Lide (editor), Ionization potentials of atoms and atomic ions in Handbook of Chem. and Phys. (1992) 10-211.*
28. *J. Berkowitz, J. P. Greene, H. Cho, and B. Ruscic, J. Chem. Phys. 86 (1987) 674.*

CHAPITRE 3

MESURE DE LA SECTION EFFICACE ABSOLUE DE CAPTURE ELECTRONIQUE

3 Mesure de la section efficace absolue de capture électronique

La mesure de la section efficace absolue de capture électronique lors d'une simple collision entre une molécule biologique et un proton rapide d'énergie 80 keV fait l'objet de ce chapitre. Dans l'expérience décrite au chapitre 2, d'irradiation par impact de protons de molécules biologiques telles que l'uracile, la thymine, la cytosine et l'adénine, la contribution du processus de capture électronique est représentée par le nombre d'atomes neutres détectés après la collision entre le proton et la molécule-cible par rapport au nombre de protons incidents. Ce taux d'atomes dépend linéairement de l'épaisseur de cible traversée dont la constante de linéarité n'est autre que la section efficace absolue du processus de capture électronique.

Une première série d'expériences a été dédiée à la mesure du taux de production d'atomes neutres pour les quatre bases : uracile, thymine, cytosine et adénine, et ceci, pour différentes températures d'évaporation c'est à dire pour différentes épaisseurs de cible. En parallèle, une autre série d'expériences a été consacrée à la caractérisation du jet gazeux de molécules biologiques afin d'en déduire l'épaisseur de cible en fonction de la température d'évaporation.

Ces deux séries de mesures vont permettre de déterminer la section efficace absolue de l'ionisation des molécules de bases d'ARN (uracile) et d'ADN (cytosine, thymine et adénine) par capture électronique suite à l'impact de protons dans le domaine de vitesse du pic de Bragg (20-150 keV). De plus, à partir du rapport de branchement entre les processus d'ionisation par capture électronique et d'ionisation directe décrits dans le chapitre 2, nous en déduirons la section efficace absolue du processus d'ionisation directe et la section efficace totale de l'ionisation de ces bases.

3.1 Taux de production d'atomes neutres par rapport au nombre de protons incidents

3.1.1 Capture électronique par un proton rapide

Les différentes approches théoriques menées sur le mécanisme de capture électronique dépendent de la vitesse du projectile incident [1]. On distingue ainsi trois domaines de vitesse : basses vitesses, vitesses intermédiaires et hautes vitesses. De plus, ce paramètre doit être comparé à la vitesse orbitale de l'électron de valence. La description des processus de capture et d'excitation électronique dépend en effet du temps d'interaction qui doit être comparé au temps de précession de l'électron dans la cible. Les différents modèles actuels rendent plus ou moins compte de la dépendance avec la vitesse du projectile incident des sections efficaces des différents processus observés expérimentalement.

Pour les vitesses intermédiaires, le cas de notre étude expérimentale, la modélisation des processus de capture ou d'excitation électronique est plus complexe. En effet, la plupart des travaux théoriques utilisaient des modèles ajustés, basés sur ceux décrivant les différents processus à haute et à basse vitesse. Ainsi, D. Belkic [2] utilise un modèle d'électrons indépendants qui décrit bien la capture électronique par un proton (50 keV – 50 MeV) sur différentes cibles (He, N et O). A plus basse vitesse (i.e., <50keV), ces approximations, qui consistent à négliger les interactions électron-électron, ne sont plus vérifiées. W. Fritsh et C. D. Lin [3] ont décrit la collision $H^+ + H$ (1 à 20 keV) à partir d'un modèle basse vitesse étendu à une partie du régime intermédiaire. Les résultats de leurs calculs sont en accord avec les données expérimentales pour une gamme d'énergie comprise entre 1 et 5 keV. De plus, un accord qualitatif est également observé vis-à-vis des excitations électroniques pour les plus grandes énergies incidentes. Notons enfin, qu'ils observent une évolution des mécanismes d'excitation lorsque l'énergie incidente augmente. A basse énergie, l'interaction est réalisée par un couplage rotationnel, tandis que pour de plus hautes énergies c'est un processus d'excitation électronique qui domine.

De nouvelles voies sont explorées, du fait que le temps de collision reste très court devant le temps caractéristique de mouvement des noyaux dans le système moléculaire. En

effet, dans ce régime de vitesse intermédiaire, la vitesse relative entre le projectile et la cible est de l'ordre de la vitesse de Bohr. Par conséquent, le temps d'excitation entre les deux corps est très court, de l'ordre de 10^{-16} s. Ce temps d'excitation est d'une part inférieur à la durée caractéristique d'une dissociation ($\sim 10^{-15}$ s). D'autre part, ces temps sont beaucoup plus petits que la période de rotation et de vibration des noyaux d'une molécule (respectivement 10^{-13} et 10^{-14} s). Par conséquent, les mouvements de rotation et de vibration peuvent être considérés comme étant « gelés » durant l'excitation [4]. Il en résulte que les processus dissociatifs d'une molécule peuvent être décrits en deux étapes [5]. Dans la première étape, qui a lieu pendant le temps de collision entre le projectile et la cible, l'interaction entre deux corps induit une modification du cortège électronique du système moléculaire qui peut conduire à un processus de capture ou d'ionisation. Dans la deuxième étape, qui se déroule sur un intervalle de temps beaucoup plus long, les noyaux relaxent sous l'effet des modifications du nuage électronique et peuvent conduire à la dissociation de la molécule.

3.1.2 Approche expérimentale

Le processus de capture électronique consiste en une interaction entre la cible et le projectile incident qui amène ce dernier à capturer un ou plusieurs électrons de la cible. Ce type de comportement fût observé à la fin du 19^{ème} siècle et qualitativement interprété en 1912 par W. Wien [6]. Les premières mesures expérimentales précises d'un processus de capture induit par collision résultent des observations de G. H. Henderson en 1922 [7]. Il montra, par déviation magnétique, la présence de particules chargées, une et deux fois dans un faisceau de particules alpha émis par une source radioactive. A la suite de ces observations, E. Rutherford fit alors les premières mesures quantitatives de sections efficaces de capture électronique d'ions He^{++} dans l'air [8]. Ces travaux ont été ensuite étendus à des faisceaux de protons par H. Bartels en 1930 [9]. Les progrès technologiques concernant les accélérateurs de particules ont permis l'extension de ces travaux, avec des études sur différentes natures de cible sur une grande gamme d'énergie (quelques eV jusqu'à plusieurs MeV).

L'étude de la capture électronique a été ensuite étendue aux collisions entre entités moléculaires et atomiques (voir par exemple [10, 11]) et à des collisions avec des électrons libres [12, 13]. Ces travaux peuvent, en outre, être vus comme une première étape vers l'étude

de la capture électronique par un agrégat comme l'agrégat métallique [14] et l'agrégat d'hydrogène [15].

Dans le passé, de nombreuses études expérimentales ont été menées sur les mesures des sections efficaces de simple et de double capture électronique par un proton. La compilation de H. Tawara et A. Russek [16] rend compte du grand nombre de travaux effectués sur les différents atomes et molécules. Ces mesures, réalisées sur une gamme en énergie comprise entre quelques keV jusqu'à plusieurs MeV, permettent d'étudier la dépendance en vitesse des sections efficaces de changement de charge du proton. Pour les basses énergies (inférieures à une vingtaine de keV) on trouve par exemple les travaux de J. F. Williams et D. N. F. Dunbar [17]. Pour des énergies plus importantes supérieures à 200 keV, on peut signaler les travaux de U. Schryber [18, 19], ainsi que ceux de J. F. Williams [20-22]. De même, de nombreux travaux ont été effectués pour des énergies intermédiaires. Nous citerons ceux de P. M. Stier et C. F. Barnett [23, 24], de F. J. de Heer et al. [25], L. H. Toburen et M. Y. Nakai [26], Y. M. Fogel et al. [27].

Tout ces travaux ont montré que la section efficace de capture électronique exhibe un maximum dans la gamme d'énergie de 10 à 100 keV, correspondant à des vitesses intermédiaires, et décroît rapidement avec l'énergie du faisceau dans le régime des hautes vitesses relatives de collision (de 3 à 4 ordres de grandeur entre 100 keV et 1 MeV).

Des travaux plus récents ont été effectués sur les molécules d'eau [28] où les deux processus : capture électronique et ionisation directe ont été étudiés [29].

3.1.3 Mesure expérimentale du taux de production d'atomes neutres par rapport au nombre de protons incidents

3.1.3.1 Conditions expérimentales

Nous avons effectué une série d'expériences afin de mesurer expérimentalement le taux d'atomes d'hydrogène, H, neutres produits par effet de capture électronique, et ceci, après la collision entre le faisceau de protons incidents, H^+ , et le jet gazeux de molécules de bases

d'ADN et d'ARN. Dans ces expériences, nous mesurons le nombre d'atomes d'hydrogène détectés par rapport au nombre de protons incidents. Quant à l'acquisition, nous allons compter sur les échelles de comptage qui sont corrélées au même système d'échantillonnage, permettant ainsi une exploration maximale des données.

3.1.3.1. a Description

La figure 3-1 schématise le principe de la mesure du taux d'atomes neutres. Un faisceau de protons incidents (H^+_{inc}), dont l'intensité peut être alternativement mesurée sur le détecteur à barrière de surface BS1, interagit avec le jet gazeux puis est détecté après interaction par des détecteurs channeltrons installés dans la chambre d'analyse (figure 3-1). Si l'état de charge final du projectile reste inchangé, sa détection se fait sur le détecteur de protons [ChH^+]. Dans le cas où l'état de charge est neutre, le projectile est détecté sur le détecteur channelton [ChH^0].

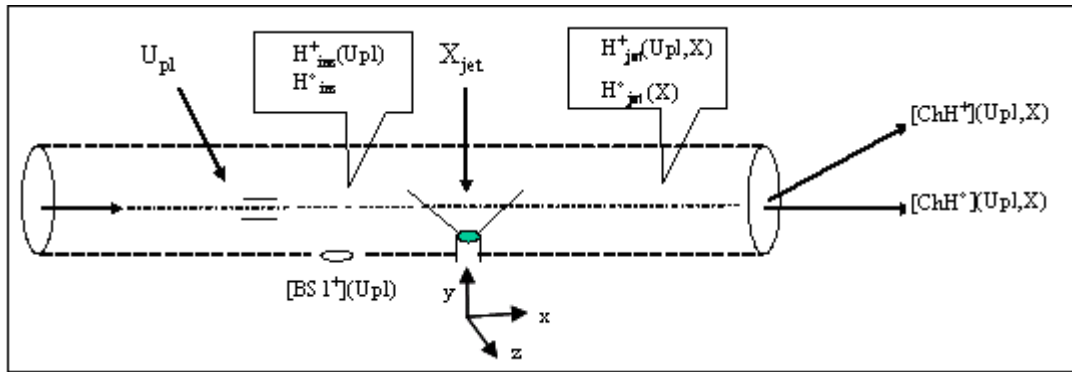


Figure 3-1 : Schéma descriptif du principe de la production d'atomes d'hydrogène neutres par impact d'un nombre de protons incidents H^+_{inc} .

3.1.3.1. b Echantillonnage des mesures

La paire de plaques, installée en amont du jet gazeux, dévie le faisceau de protons vers le détecteur à barrière de surface BS1 en cas d'application d'une tension de polarisation. On rappelle que cette paire de plaques est gérée par un signal TTL synchronisé avec les autres signaux TTL qui gèrent l'échantillonnage du faisceau de protons suivant une structure temporelle définie (chapitre 2, paragraphe 2.1.6.1). Ainsi, pour une application de tension U_{pl}

= u (portes impaires), le faisceau de protons est dévié sur BS1 et pour $U_{pl} = 0$ (portes paires) le faisceau continue tout droit vers le jet gazeux.

Les particules $H_{inc}^+(U_{pl})$ et H_{inc}^0 sont respectivement le nombre de protons incidents mesuré sur le détecteur à barrière de surface BS1 lors d'une application de tension $U_{pl} = u$ et le nombre d'atomes d'hydrogène dans le faisceau incident avant le jet. $H_{jet}^+(U_{pl}, X)$ et $H_{jet}^0(X)$ représentent les mêmes particules après avoir traversé le jet gazeux. $[ChH^+](U_{pl}, X)$ et $[ChH^0](U_{pl}, X)$ sont respectivement le nombre de protons et celui d'atomes d'hydrogène détectés sur les détecteurs channeltrons de la chambre d'analyse. Enfin, les expressions $X=0$ et $X \neq 0$ représentent respectivement l'absence et la présence d'un jet gazeux, X étant l'épaisseur de cible exprimée en nombre de molécules par cm^2 .

3.1.3.1. c Définition des échelles de comptage

Nous avons vu que les échelles de comptage sont autorisées à enregistrer les signaux suivant l'application des portes logiques. Nous représentons schématiquement dans la figure 3-2 les échelles de comptage (E0, E1, E2, E3 et E4) qui entrent en jeu durant chaque porte logique appliquée. Ces échelles permettent d'enregistrer les données à chaque bouffée de faisceau.

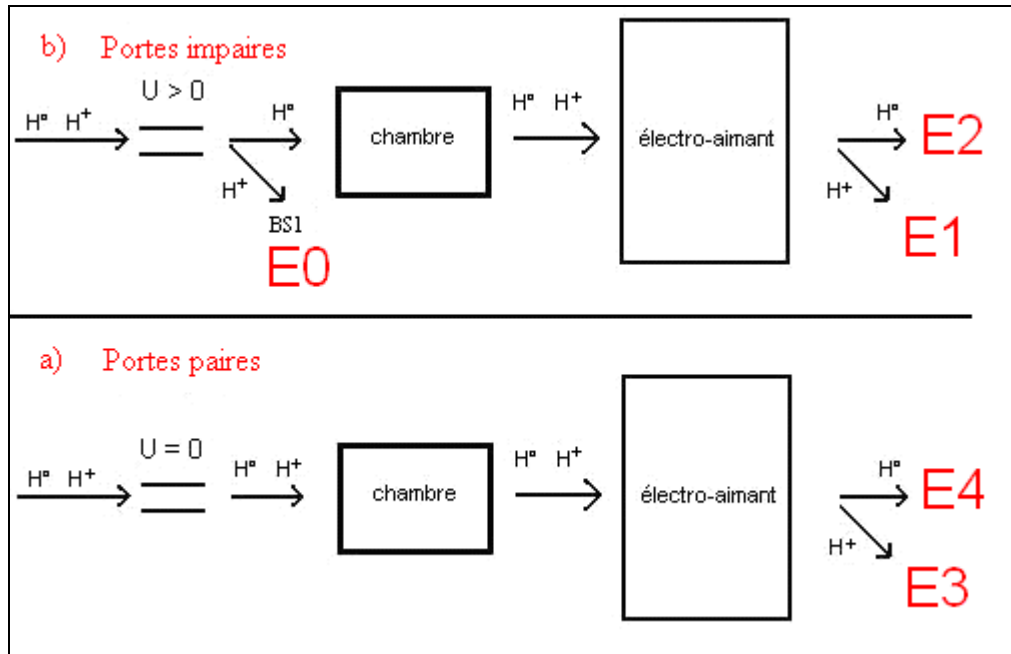


Figure 3-2 : Représentation des échelles de comptage. Durant les portes paires (a), E3 et E4 représentent respectivement le nombre de protons et le nombre d'atomes neutres détectés sur les channeltrons à la fin de la voie. Durant les portes impaires (b), E0, E1 et E2 indiquent le nombre de protons détectés sur BS1, le nombre de protons et le nombre d'atomes neutres détectés à la fin de la voie respectivement.

Durant les portes paires, les protons continuent en ligne droite pour être détectés et représentés par l'échelle E3 (figure 3-2-a). Quant aux atomes neutres, ils sont représentés par le compteur E4. Durant l'application des portes impaires (figure 3-2-b), la détection des protons au niveau du détecteur à barrière de surface BS1 est représentée par le compteur E0, et ceux au niveau du channeltron au bout du dispositif par le compteur E1, les atomes neutres sont représentés par le compteur E2.

3.1.3.2 Origine des entités dans la voie du faisceau

3.1.3.2. a Identification des réactions d'ionisation

Dans le but d'identifier l'origine des particules détectées à la fin de la voie de faisceau, nous identifions dans un premier temps les réactions qui peuvent avoir lieu durant l'expérience. Le tableau 3-1 reporte les origines possibles des atomes d'hydrogène et des protons détectés en fin de voie par les détecteurs channeltrons respectifs. Ainsi, les protons incidents H^+_{inc} peuvent interagir soit avec le jet gazeux, soit avec les molécules du gaz résiduel pour donner, par capture électronique, des atomes d'hydrogène H^0_{jet} et H^0_{res} respectivement. Le faisceau incident au niveau du jet gazeux est principalement composé de protons (99,5 %) et aussi d'atomes neutres en faible proportion (0,5 %).

Réactions	Cible	Particules produites	Nombre de particules produites (1 ^{er} ordre)
$H^+ \rightarrow H^0$	Jet	H^0_{jet}	$H^+_{inc} \cdot \sigma_{10}^{jet} \cdot X$
$H^+ \rightarrow H^0$	Gaz résiduel	H^0_{res}	$H^+_{inc} \cdot \sigma_{10}^{res} \cdot \epsilon_{res}$
$H^0 \rightarrow H^+$	Jet	H^+_{jet}	$H^0_{inc} \cdot \sigma_{01}^{jet} \cdot X$
$H^0 \rightarrow H^+$	Gaz résiduel	H^+_{res}	$H^0_{inc} \cdot \sigma_{01}^{res} \cdot \epsilon_{res}$

Tab. 3-1 : Réactions possibles dans le jet gazeux et dans le gaz résiduel par impact de protons incidents (H^+_{inc}) et par impact d'atomes neutres (H^0_{inc}) présents en faible proportion dans le faisceau incident.

Le tableau reporte également les ions H^+ provenant de l'interaction des atomes neutres incidents avec le jet et avec le vide résiduel. H_{jet}^+ et H_{res}^+ représentent ce nombre de protons détectés dans les deux milieux respectivement.

Les grandeurs σ_{10}^{jet} et σ_{10}^{res} sont respectivement les sections efficaces de capture électronique par impact de protons dans le jet et dans le gaz résiduel. σ_{01}^{jet} et σ_{01}^{res} sont les sections efficaces d'ionisation des atomes neutres incidents dans ces deux milieux respectivement. X et ϵ_{res} sont les épaisseurs de ces deux milieux.

Le nombre d'atomes d'hydrogène produits dépend évidemment de l'épaisseur de cible traversée. Cependant, un projectile ayant effectué une première collision avec une molécule cible peut entrer en collision avec une deuxième molécule. La probabilité de la double collision augmente en fonction de la densité du jet. Des expériences préliminaires ont montré que, pour un taux d'agrégats incidents dissociés inférieur à 30 %, la probabilité de double collision est négligeable [30-32]. Dans le cas d'ions atomiques ou moléculaires, d'atomes ou de molécules, ce taux d'interaction doit être inférieur à 10 %. Nos mesures ont montré un taux maximal d'interaction de l'ordre de 5%, montrant que nos expériences se déroulent dans le cadre d'un régime de collision unique.

3.1.3.2. b Entités détectées durant l'application des portes logiques paires

Durant les portes paires ($U_{pl}=0$), le nombre d'atomes neutres détectés au bout de la voie est exprimé par l'équation suivante :

$$[ChH^0](0,X) = E4(0,X) = H_{inc}^0 + H_{jet}^0(0,X) + H_{res}^0(0,X) - H_{jet}^+(0,X) - H_{res}^+(0,X) \quad \text{Eq. 3-1}$$

Quant au nombre de protons détectés au bout de la voie, il est exprimé par :

$$[ChH^+](0,X) = E3(0,X) = H_{inc}^+ + H_{jet}^+(0,X) + H_{res}^+(0,X) - H_{jet}^0(0,X) - H_{res}^0(0,X) \quad \text{Eq. 3-2}$$

Dans ce cas, le nombre de protons détectés sur le détecteur à barrière de surface est :

$$[BS1](U_{pl}=0) = E0(0) = 0 \quad \text{Eq. 3-3}$$

Ces équations sont exprimées au second ordre en fonction des sections efficaces correspondantes reportées dans l'annexe 3-A1.

3.1.3.2. c Entités détectés durant l'application des portes logiques impaires

Durant l'application des portes logiques impaires, le comptage des mêmes particules issues des channeltrons situés dans la chambre d'analyse est exprimé par les équations suivantes :

$$[\text{ChH}^0](u, X) = E2(u, X) = H_{\text{inc}}^0 - H_{\text{jet}}^+(u, X) - H_{\text{res}}^+(u, X) + H_{\text{res}}^0(u, X) \quad \text{Eq. 3-4}$$

$$[\text{ChH}^+](u, X) = E1(u, X) = H_{\text{jet}}^+(u, X) + H_{\text{res}}^+(u, X) - H_{\text{res}}^0(u, X) \quad \text{Eq. 3-5}$$

$$[\text{BS1}](u) = E0(u) = H_{\text{inc}}^+ \quad \text{Eq. 3-6}$$

Ces équations sont exprimées au second ordre dans l'annexe 3-A1. Les entités durant l'application des deux portes logiques paires et impaires sont exprimées en fonction du nombre de particules incidentes dans l'annexe 3-A2 et 3-A3.

Etant donné le principe de l'expérience, nous avons d'après les équations 3-1 et 3-2 :

$$E3(0, X) + E4(0, X) = H_{\text{inc}}^+ + H_{\text{inc}}^0 \quad (\text{portes paires}) \quad \text{Eq. 3-7}$$

et d'après les équations 3-4 et 3-5 :

$$E2(u, X) + E1(u, X) = H_{\text{inc}}^0 \quad (\text{portes impaires}) \quad \text{Eq. 3-8}$$

$$E2(u, X) + E1(u, X) + E0(u) = H_{\text{inc}}^0 + H_{\text{inc}}^+ \quad (\text{portes impaires}) \quad \text{Eq. 3-9}$$

Les équations 3-7 et 3-9 montrent que la somme du nombre de protons et celui d'atomes neutres détectés en fin du dispositif durant l'application d'une porte logique est égale à la somme du nombre de protons et celui d'atomes neutres du faisceau incident. La combinaison des trois dernières équations permet de nous affranchir de la fluctuation du

faisceau en fonction du temps et de la contribution de l'effet des atomes neutres présents dans le faisceau incident avant le jet gazeux.

3.1.3.3 Analyse des données

3.1.3.3. a Normalisation des entités mesurées

Avant tout calcul entre les quantités mesurées durant les portes paires et celles mesurées durant les portes impaires, il faut normaliser l'ensemble des mesures à un même nombre de particules incidentes. Afin d'explicitier la contribution des H_{inc}^+ et H_{inc}^0 dans le faisceau incident il faut connaître :

- le nombre total de particules incidentes
- la proportion d'atomes neutres dans le faisceau

On introduit le facteur $\alpha(t)$ représentant la proportion d'atomes neutres par rapport au nombre de protons incidents. Ce facteur dépend du temps et peut donc varier d'une bouffée à une autre, il est exprimé par l'équation 3-10. Il est calculé durant les portes impaires puisqu'on a alors accès à la valeur du nombre de protons incidents avant le jet gazeux (détectés sur BS1).

$$\alpha = \frac{H_{inc}^0}{H_{inc}^+} = \frac{E2(u, X) + E1(u, X)}{E0(u)} \quad \text{Eq. 3-10}$$

$\alpha(t)$ dépend de la fluctuation statistique du faisceau incident et de sa composition. Nous sommes aussi amenés à moyenner ce rapport pour un nombre de bouffées pour lequel la fluctuation statistique est minimale. Une fois moyennée pour un nombre de bouffées données, nous calculons le nombre réel de protons qui sont entrés en collision avec le jet gazeux. Ce nombre est exprimé utilisant la moyenne de α et l'équation 3-7 :

$$H_{inc}^+(0) = \frac{E4(0, X) + E3(0, X)}{1 + \langle \alpha \rangle} \quad \text{Eq. 3-11}$$

3.1.3.3. b Séparation des deux contributions : jet gazeux et gaz résiduel

L'un des avantages du système d'échantillonnage et de l'application des portes logiques est de pouvoir acquérir et enregistrer les données durant l'application des portes impaires. Le nombre d'atomes neutres détectés durant ces portes logiques sur le détecteur channeltron de la chambre d'analyse est la somme des particules neutres qui existent en faible proportion dans le faisceau incident et celles produites par la capture électronique effectuée par les protons incidents dans la voie du faisceau en l'absence du jet gazeux. Nous ne pouvons pas séparer la détection de ces deux contributions. Par contre, nous pouvons soustraire la proportion de la somme de ces particules neutres par rapport au nombre de protons incidents. On normalise, dans un premier temps, le taux de production d'atomes neutres durant les portes logiques paires par rapport au nombre de protons incidents réel, ce dernier étant calculé utilisant le facteur α . On soustrait, dans un deuxième temps, la contribution du taux d'atomes neutres produits durant les portes impaires pour lesquelles les protons incidents n'entrent pas en collision avec le jet gazeux. La contribution des particules neutres durant les deux portes logiques est exprimée au premier ordre en fonction des sections efficaces correspondantes (Annexe 3-A3) par :

$$E4(0,X) = H_{inc}^0 \{ 1 - \sigma_{01}^{jet} * X - \epsilon_{res} * \sigma_{res}^{01} \} + H_{inc}^+ \{ \sigma_{10}^{jet} * X + \epsilon_{res} * \sigma_{10}^{res} \} \quad (\text{Portes paires})$$

$$E2(u,X) = H_{inc}^0 \{ 1 - \sigma_{01}^{jet} * X - \epsilon_{res} * \sigma_{01}^{res} \} \quad (\text{Portes impaires})$$

La soustraction des deux équations après la normalisation par rapport au nombre de protons incidents durant chaque porte logique appliquée donne :

$$F_{tot}^N = \frac{E4(0,X)}{H_{inc}^+} - \frac{E2(u,X)}{E0(u)} = \sigma_{10}^{jet} * X + \epsilon_{res} * \sigma_{10}^{res} \quad \text{Eq. 3-12}$$

Le premier terme à droite de l'égalité de l'équation 3-12, $\sigma_{10}^{jet} * X$, représente la contribution des événements de capture électronique issus de l'interaction avec les molécules du jet gazeux d'épaisseur X . Le deuxième terme, $\epsilon_{res} * \sigma_{10}^{res}$, représente la contribution résiduelle en absence du jet, « l'épaisseur » correspondante étant équivalente à ϵ_{res} . On peut établir une équation similaire à l'équation 3-12 sans la contribution du jet gazeux. Pour des expériences sans jet gazeux, c'est à dire pour $X = 0$, on mesure alors la fraction d'atomes neutres produits en absence du jet F_{res}^0 :

$$F_{res}^N = \frac{E4(0,0)}{H_{inc}^+} - \frac{E2(u,0)}{E0(u)} = \varepsilon_{res} * \sigma_{10}^{res} \quad \text{Eq. 3-13}$$

3.1.3.3. c Analyse des données bouffée par bouffée

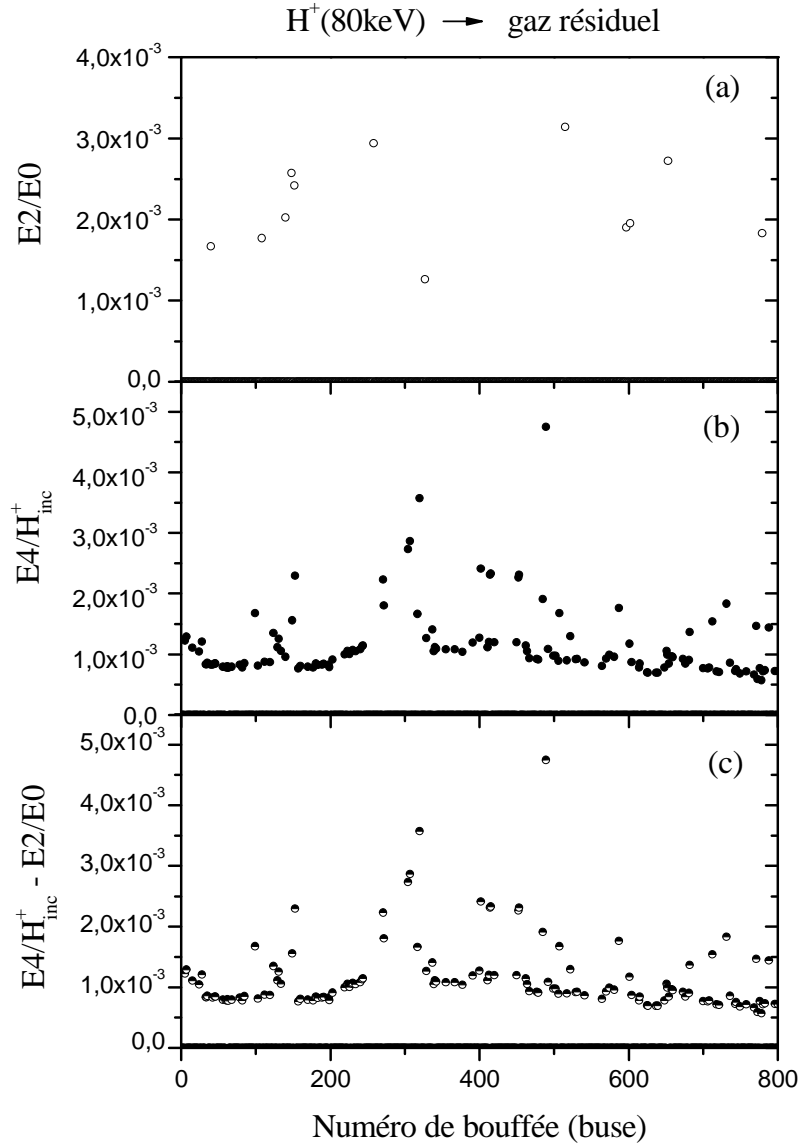


Figure 3-3 : Taux d'atomes neutres détectés par bouffée (buse) de faisceau de protons (80 keV) sur le gaz résiduel durant les portes impaires (a), les portes paires (b) et leur soustraction (c).

L'équation 3-13 montre que l'on peut exprimer la contribution du gaz résiduel par bouffée de faisceau incident, car pour chaque bouffée on mesure $E4$, $E2$ et $E0$ et on calcule H_{inc}^+ .

La figure 3-3 reporte le taux d'atomes neutres en fonction du numéro de bouffées de faisceau pour l'impact de protons d'énergie 80 keV en absence du jet gazeux. La figure 3-3-a montre que, pendant les portes impaires, le taux d'atomes neutres $\left(\frac{E2(u,0)}{E0(u)}\right)$ est soit non détectable, soit au maximum du même ordre de grandeur que le taux d'atomes neutres mesuré pendant les portes paires $\left(\frac{E4(0,0)}{H_{inc}^+}\right)$, ce dernier étant reporté sur la figure 3-3-b. La figure 3-3-c représente la soustraction de ces deux rapports qui est de l'ordre de quelques 0/00.

La figure 3-4 reporte les mêmes quantités dans le cas de présence d'un jet gazeux. La figure 3-4-a reporte les points enregistrés durant les portes impaires pour lesquelles le faisceau de protons est dévié sur le détecteur à barrière de surface BS1 et n'interagit pas avec le jet gazeux.

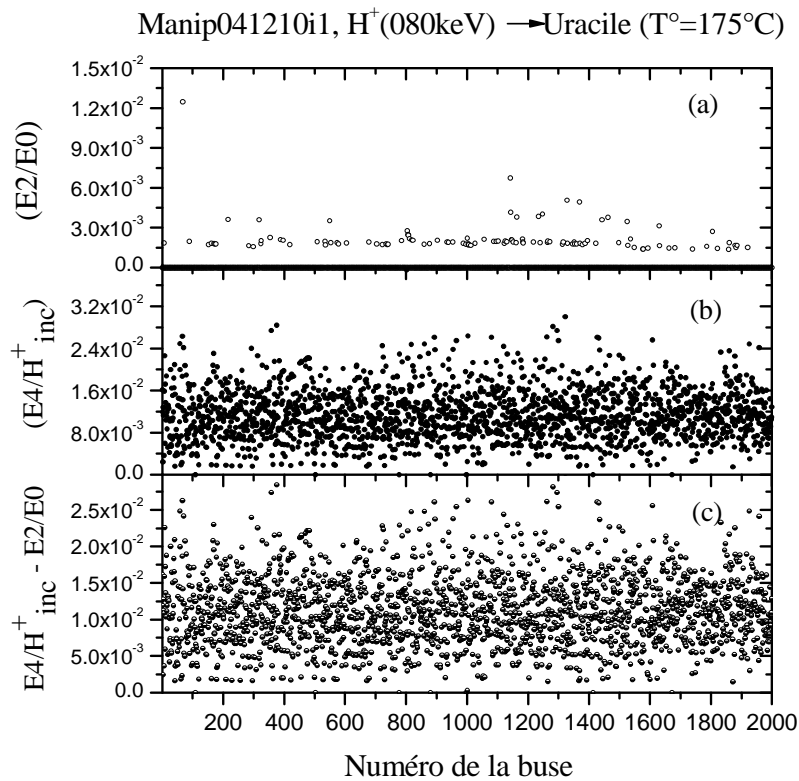


Figure 3-4 : Taux d'atomes neutres détectés par bouffée (buse) de faisceau de protons (80 keV) sur l'uracile (175°C) durant les portes impaires (a), les portes paires (b) et leur soustraction (c).

3.1.3.3. d Analyse des données cycle par cycle

Les résultats, bouffée par bouffée, présentés auparavant permettent de suivre la fluctuation des mesures et ainsi la validation des points expérimentaux. Ces derniers peuvent être représentés également en fonction des cycles de l'expérience sachant que chaque cycle est une série de plusieurs bouffées (200 bouffées par exemple), le taux d'atomes neutres est dans ce cas la somme des atomes neutres détectés durant un cycle entier divisé par le nombre total de protons détectés durant le même cycle.

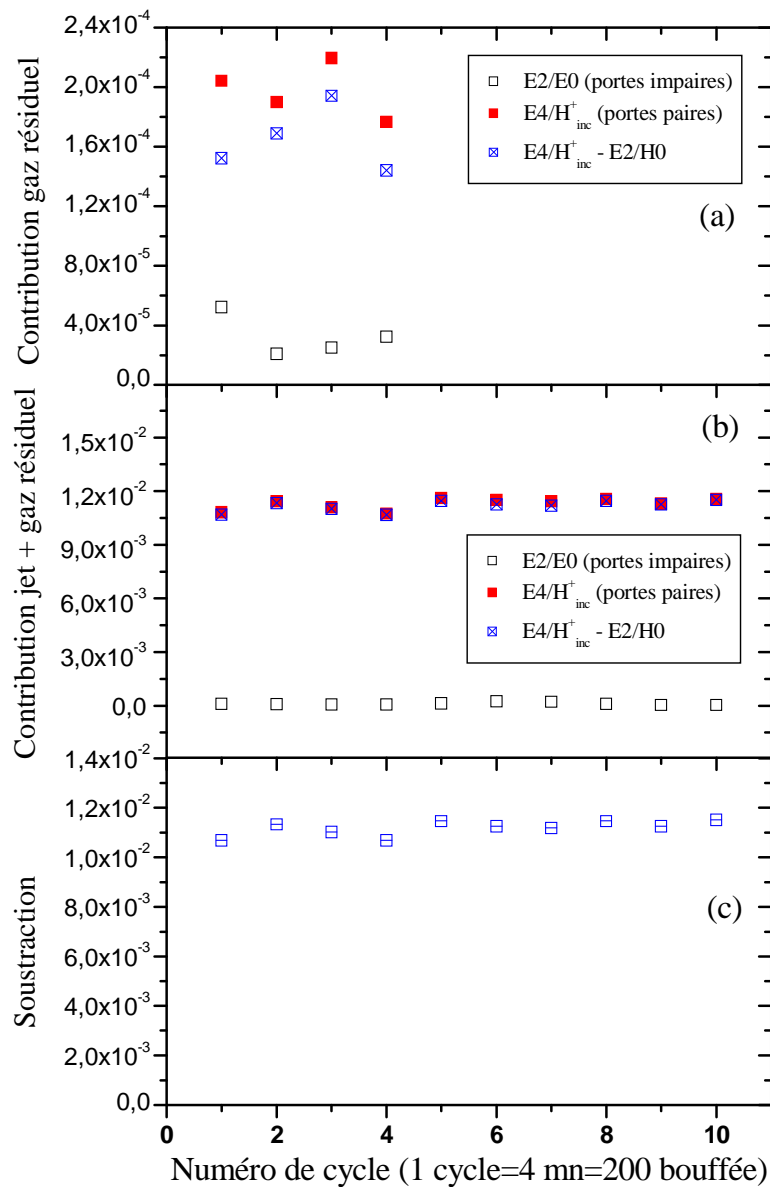


Figure 3-5 : Taux de production d'atomes neutres par rapport au nombre de protons incidents pour l'impact de protons (80 keV) en absence du jet (a) et en présence du jet (b) : contribution durant les portes paires (carré pleins) et des portes impaires (carrés creux). La soustraction des deux contributions donne le taux réel d'atomes neutres produit dans le jet gazeux (c).

La figure 3-5-a reporte, cycle par cycle, le taux de production d'atomes neutres pour une expérience sans jet gazeux durant les portes impaires (carrés creux) et durant les portes paires (carrés pleins). Cette figure montre clairement que la production d'atomes neutres durant les portes impaires est sept fois moins importante que celle durant les portes paires. Les points en carrés cochés représentent la soustraction des deux quantités, la moyenne est estimée à $1,65.10^{-4}$. Cette valeur représente le taux d'atomes neutres détectés durant les expériences sans jet gazeux.

La figure 3-5-b montre les mêmes quantités durant les deux portes logiques appliquées. Nous observons que le taux d'atomes neutres détectés durant les portes paires (carrés pleins) est plus grand de deux ordres de grandeur par rapport à celui détecté durant les portes impaires (carrés creux). La soustraction des deux quantités est représentée par les points en carrés cochés. Ces derniers représentent le taux d'atomes neutres détectés durant les expériences avec la présence du jet gazeux.

La soustraction des deux contributions avec jet et sans jet est reportée dans la figure 3-5-c. Les points expérimentaux, comme dans la figure 3-5-b, montrent une stabilité des valeurs autour d'une certaine moyenne validant ainsi les mesures menées. La moyenne de ces points représente la valeur réelle du taux de changement de charge nécessaire pour déterminer la section efficace absolue de capture électronique.

3.1.3.4 Centrage du capillaire-jet sur le faisceau

Effectuer des mesures reproductibles nécessite un positionnement précis du jet gazeux par rapport au faisceau de protons. Pour cela, chaque mesure débute par le centrage du capillaire par rapport à la direction du faisceau de protons. Le tube, muni d'un capillaire, est monté sur un goniomètre permettant un déplacement par pas de 0,05 mm dans le plan (y,z) perpendiculaire au faisceau. Le centrage du capillaire-jet se fait en deux étapes : on mesure la fraction transmise du faisceau (nombre de projectiles transmis divisé par le nombre de projectiles incidents) sans jet gazeux pour un déplacement latéral suivant l'axe z dans une première étape et pour un déplacement vertical dans une deuxième étape. Les axes sont représentés sur la figure 3-1.

3.1.3.4. a Positionnement latéral du tube

Le capillaire, de diamètre extérieur supérieur à celui du faisceau de protons, est placé de sorte à intercepter ce dernier (position $y = 0,5$). Le déplacement du tube suivant l'axe z permet d'observer un écrantage du faisceau par le capillaire (figure 3-6). La fraction du nombre de protons transmise présente un plateau minimal dont le centre représente la position centrée du capillaire par rapport à la direction du faisceau (26 mm dans ce cas).

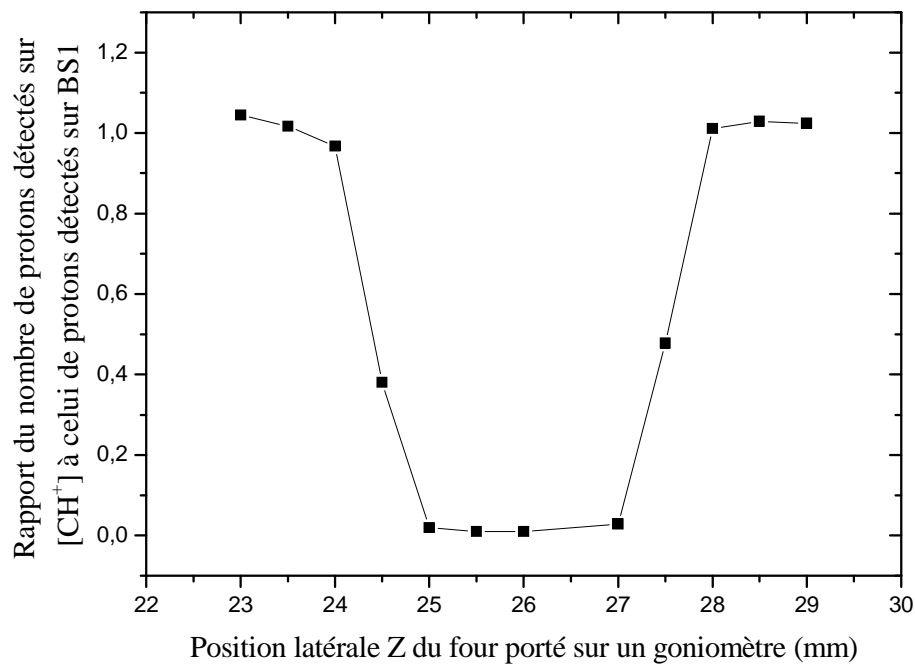


Figure 3-6 : Positionnement latéral du capillaire par rapport à la direction du faisceau de protons. Le capillaire ayant un diamètre extérieur plus grand que celui du faisceau de protons est positionné de sorte à intercepter ce dernier. Le déplacement latéral du tube présente un plateau minimal de transmission du faisceau dont le milieu représente la position centrée du jet par rapport à la direction du faisceau.

3.1.3.4. b Positionnement vertical du capillaire

La position latérale étant fixée (26 mm), on déplace le tube verticalement suivant l'axe y (figure 3-7). On observe que le faisceau est complètement occulté par un déplacement de 0,6 mm, ceci vient du fait que le diamètre extérieur du capillaire est plus grand que celui du faisceau de protons. La fraction du nombre de protons transmise augmente jusqu'à 1 ce qui correspond à la transmission totale. La position sélectionnée correspond à une fraction de 0,5 (0,84 mm dans ce cas). Ensuite, on ajoute à cette valeur 1 mm pour que la distance qui sépare

la sortie du capillaire de la position du faisceau soit égale à 1 mm, la valeur lue sur le goniomètre est ainsi 1,84 mm dans le cas présent.

Les courbes des figures 3-6 et 3-7 permettent de déduire le diamètre du faisceau de protons qui est de l'ordre de 0,5 mm.

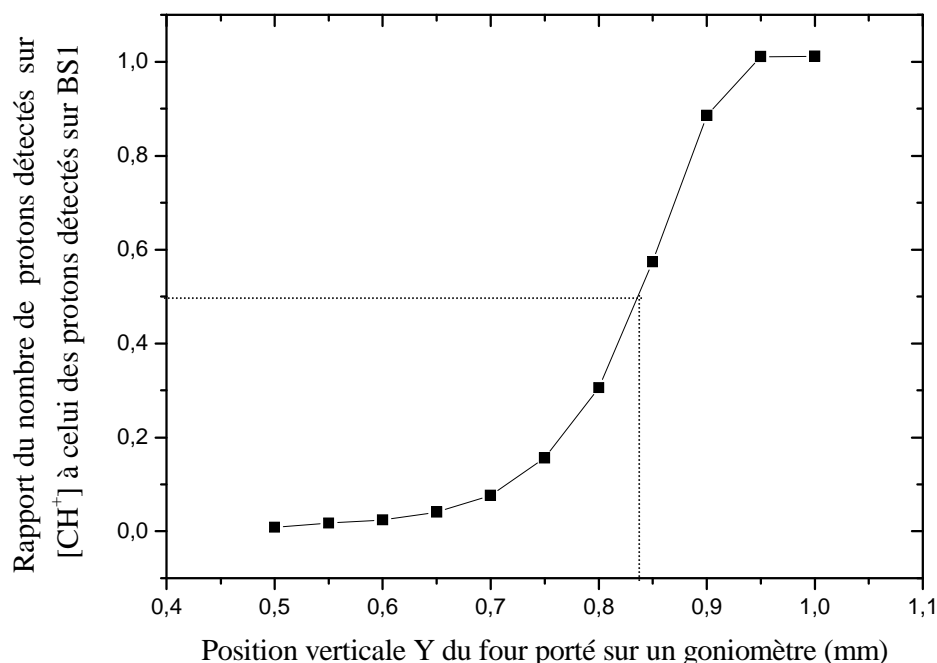


Figure 3-7 : Positionnement vertical du capillaire par rapport à la ligne du faisceau de protons. La position latérale étant fixée à 26 mm, le déplacement vertical du tube augmente la fraction du nombre de protons transmise varie de 0 à 1 en fonction de la position verticale du four. La position sélectionnée est celle qui correspond à une fraction de 0,5 (0,84 mm dans ce cas).

3.1.3.5 Taux de production d'atomes neutres à température fixée

3.1.3.5. a Stabilisation de la température

Rappelons que le tube contenant la substance à évaporer est entouré d'un filament chauffant en tungstène et introduit dans un four. Cette résistance chauffante est alimentée par un générateur de courant pour chauffer par effet joule le milieu autour du tube qui, après transfert de chaleur, atteint au bout d'un certain temps un équilibre thermique exprimée par

une température stable mesurée par un thermocouple et lue sur un afficheur digital à l'extérieur de la chambre de collision.

La figure 3-8 reporte l'évolution du taux de production d'atomes neutres en fonction du temps pour l'impact de protons d'énergie 80 keV sur l'uracile. En augmentant le courant de l'alimentation du chauffage, on augmente puis stabilise la température d'évaporation à plusieurs reprises. Pour une température fixée (162°C et 175°C dans ce cas), on observe que le taux d'atomes neutres est constant. Par conséquence, à une température donnée correspond une épaisseur de cible constante. Les derniers points présentent une chute brutale du signal autour de la température 193°C indiquant que le tube s'est vidé de la poudre.

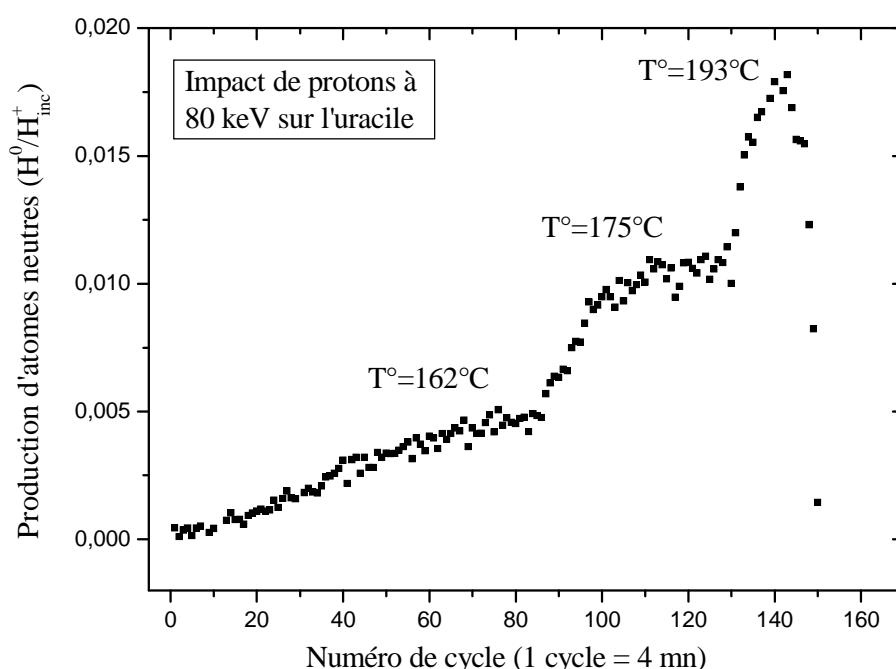


Figure 3-8 : Illustration de la stabilisation de la température du four contenant de l'uracile par la mesure du taux de production d'atomes neutres pour l'impact d'un faisceau de protons à 80 keV sur l'uracile. La décroissance du taux d'atomes neutres pour les cinq derniers cycles indique que le tube s'est vidé.

3.1.3.5. b Résultats obtenus pour les quatre bases

Nous reportons dans la figure 3-9 les points du taux de production d'atomes neutres en fonction de la température pour les quatre bases étudiées : uracile, cytosine, thymine et adénine. Nous avons utilisé un faisceau de protons à 1000 coups par seconde au maximum au

moment où le détecteur channeltron peut détecter jusqu'à 10000 coups par seconde. Par conséquent, l'erreur sur le taux d'atomes neutres est négligeable du fait que l'efficacité de détection des détecteurs channeltrons est considérée égale à 100 %. L'incertitude sur la température est ± 1 °C. elle correspond à l'intervalle de fluctuation de la température. Cette fluctuation est principalement due à l'alimentation en courant du filament chauffant utilisé pour le chauffage du four.

La validité des expériences est exprimée par la reproductivité des valeurs mesurées pour une même température comme dans le cas de l'uracile à 175°C, l'adénine à 172°C (trois points) et la cytosine à 187°C et 203°C. Ces valeurs de taux d'atomes neutres vont servir dans la quantification de la section efficace absolue de capture électronique par impact de protons sur chacune des quatre base.

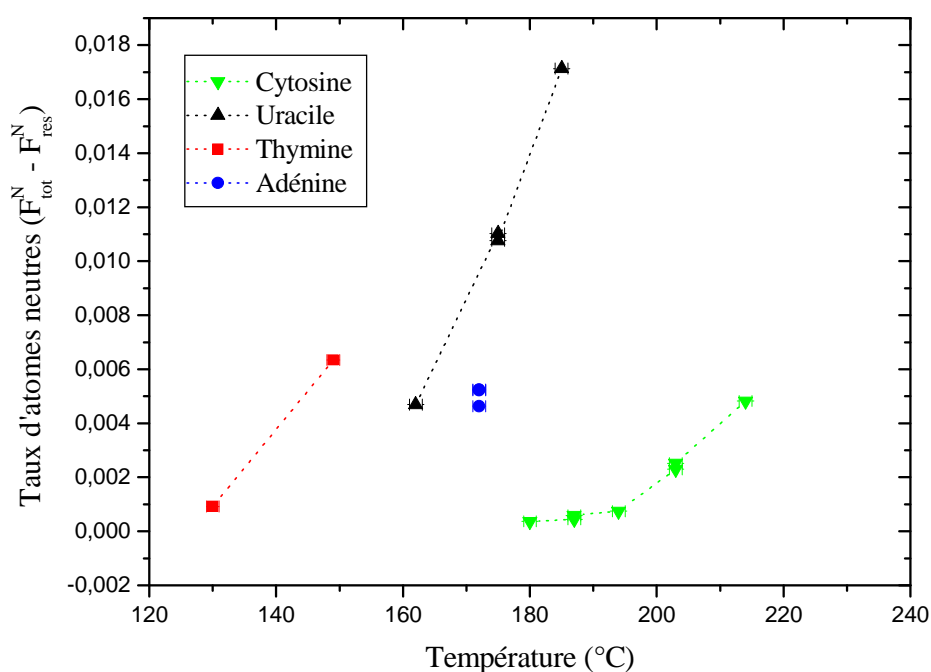


Figure 3-9 : Taux de production d'atomes neutres par rapport au nombre de protons incidents à 80 keV en fonction de la température des 4 bases : uracile, cytosine, thymine et adénine.

3.1.3.5. c Profil du jet gazeux en taux d'atomes neutres produits

Nous avons établi une première mesure du profil du jet gazeux utilisant les mesures sur le taux d'atomes neutres. La figure 3-10 montre l'évolution du taux de production d'atomes neutres en fonction de la position verticale séparant la sortie du capillaire de la ligne du faisceau, pour l'impact de protons d'énergie 80 keV sur l'uracile chauffée à 175°C. Plus la sortie du capillaire s'éloigne du faisceau de protons, plus la densité de molécules dans le jet gazeux diminue. Par conséquent, la contribution de capture électronique diminue et peut atteindre une atténuation de 70 % pour une distance de 5 mm.

Durant la même expérience, on effectue également un déplacement latéral suivant l'axe z par pas de 0,5 mm autour de la valeur de la position centrale. La figure 3-11 montre l'évolution du taux de capture électronique en fonction de la distance du capillaire de sa position centrée. La distance verticale entre le capillaire et la ligne du faisceau est $y = 2$ mm. Les trois points expérimentaux autour de la position centrale du tube sont très cohérents avec la valeur du taux d'atomes neutres ayant comme abscisse $y = 2$ mm (figure 3-10).

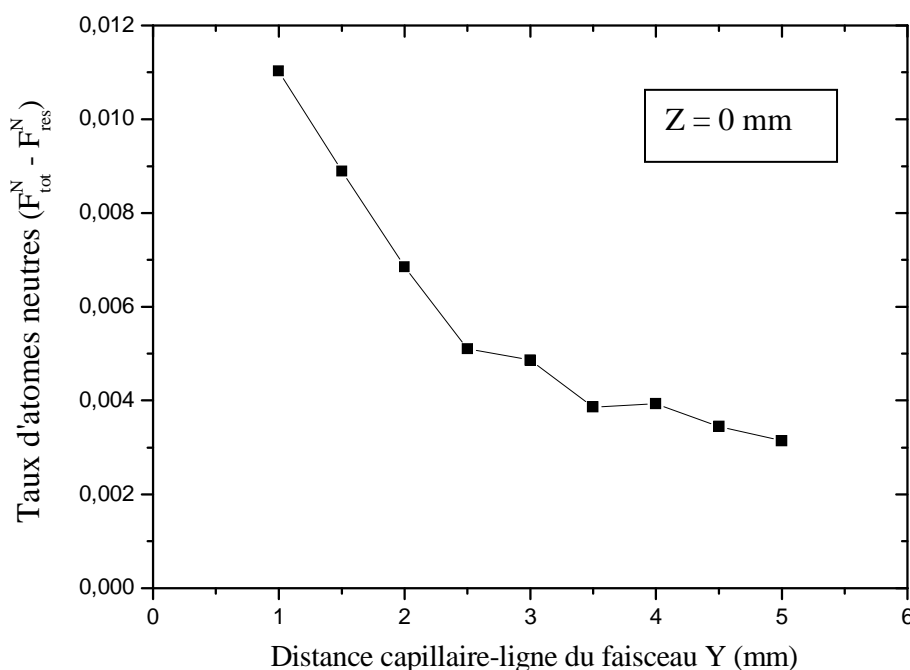


Figure 3-10 : Taux de production d'atomes neutres par rapport au nombre de protons incidents à 80 keV en fonction de la distance verticale qui sépare la ligne du faisceau de la sortie du capillaire centré, la poudre de l'uracile étant portée à une température de 175°C.

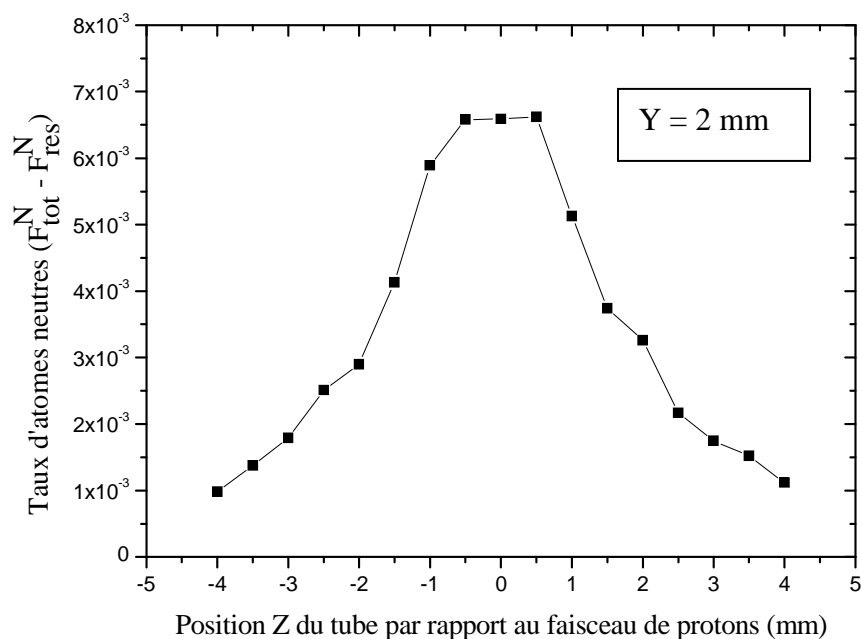


Figure 3-11 : Taux de production d'atomes neutres par rapport au nombre de protons incidents à 80 keV en fonction du déplacement latéral du four par rapport à la ligne du faisceau. La poudre de l'uracile étant portée à 175°C, la distance du capillaire par rapport à la ligne de faisceau est de 2 mm.

La figure 3-11 traduit le profil de la répartition dans le jet gazeux des molécules d'uracile chauffée à 175°C. Le profil ainsi que la détermination de la densité de molécules dans le jet gazeux sont nécessaires pour le calcul de la section efficace absolue. Pour cela, nous avons consacré une série d'expériences pour étudier et caractériser le jet gazeux

3.2 Caractérisation du jet de base d'ADN ou d'ARN

3.2.1 Description théorique d'un jet effusif de vapeur

3.2.1.1 Méthode de Knudsen

Les méthodes d'effusion sont très variées mais elles sont toutes basées sur l'effusion d'une substance évaporée à travers une surface ou un orifice [33, 34]. La méthode de Knudsen est l'une de ces méthodes ; elle décrit l'effusion de la substance évaporée à travers un orifice de section connue [35, 36]. L'utilisation de cette méthode permet la mesure de la pression de vapeur de différents métaux ainsi que celle des cristaux organiques [37-41].

Cette méthode a été largement utilisée pour la mesure des faibles pressions de vapeur en équilibre avec la phase condensée (133 à $0.133 \cdot 10^{-3}$ Pa [34]). L'effusion peut être étudiée [35, 36, 42] en se basant sur la théorie cinétique des gaz dilués [43], dans les conditions d'équilibre thermique. La pression d'équilibre notée P légèrement inférieure à la valeur de la pression de saturation, est ainsi directement reliée à la température et au flux d'effusion à travers l'orifice idéal de section A_0 :

$$P = \frac{dN}{dt A_o} (2\pi m k_B T)^{1/2} \quad \text{Eq. 3-14}$$

La méthode d'effusion de Knudsen est donc capable de caractériser les propriétés thermodynamiques d'un système présentant un équilibre entre la phase gazeuse et la phase condensée et de décrire le flux de molécules sortant d'un orifice de faible section.

3.2.1.2 Expression du flux angulaire et du flux total

3.2.1.2. a Flux angulaire

Si on considère une cellule de Knudsen de volume V contenant N molécules à l'état de vapeur à l'équilibre, on montre que le nombre de molécules de module de vitesse compris

entre v et $v + dv$, quittant l'élément de surface dA_o pendant une durée dt dans un angle solide élémentaire $d\Omega$ autour de la direction θ (figure 3-12) est donné par :

$$d^4N = N \frac{v dt \cos \theta dA_o}{V} \frac{d\Omega}{4\pi} \Phi(v^2) dv \quad \text{Eq. 3-15}$$

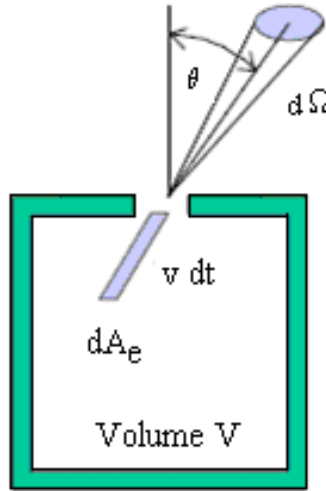


Figure 3-12 : Flux angulaire émis par un élément de volume $dV = dA_e v dt$ à travers l'orifice d'une cellule de Knudsen de volume V .

La fonction $\Phi(v^2)$ représente la distribution de vitesse des molécules de vapeur dans la cellule de Knudsen, il s'agit d'une distribution de Maxwell :

$$\Phi(v^2) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T} \right) \quad \text{Eq. 3-16}$$

où v est la vitesse des molécules dans la cellule, k_B est la constante de Boltzmann, et T la température à l'équilibre thermique.

La valeur moyenne de la vitesse des molécules de vapeur à l'intérieur de la cellule est donnée par :

$$\bar{v} = \left(\frac{8k_B T}{\pi m} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{Eq. 3-17}$$

Sachant qu'à basse pression, le gaz est considéré comme un gaz parfait, on obtient l'expression du flux angulaire :

$$\frac{d^3 N}{dt d\Omega}(\theta) = dA_0 (2\pi^3 m k_B T)^{-1/2} P \cos \theta \quad \text{Eq. 3-18}$$

3.2.1.2. b Flux moléculaire total

L'expression du flux total se déduit en intégrant sur tous les angles solides, reliant ainsi le flux total en régime stationnaire à la pression d'équilibre à une température donnée.

$$\frac{dN}{dt A_o} = (2\pi m k_B T)^{-1/2} P \quad \text{Eq. 3-19}$$

La mesure du débit massique total $D_t = \frac{dm}{dt}$ pour une température donnée permet la détermination de la pression d'équilibre :

$$P = \frac{D_t}{A_o} \left(\frac{2\pi R T}{M} \right)^{1/2} \quad \text{Eq. 3-20}$$

où M est la masse molaire des molécules étudiées.

Il faut noter que la pression d'équilibre n'est égale à la pression de vapeur saturante P_{vs} seulement si l'orifice est assez petit. Dans ces conditions, on admet qu'à l'équilibre thermique $P = P_{vs}$ [42].

3.2.1.3 Jet effusif à travers un capillaire

3.2.1.3. a Caractéristiques de la cellule d'évaporation

La cellule d'évaporation que nous avons utilisée est un cylindre de 10 mm de diamètre prolongé d'un capillaire de 35 mm de longueur et de 1 mm de diamètre (figure 3-13). Cette cellule est entourée d'un filament chauffant et placée dans un four. Après chauffage, le

transfert de chaleur entre le filament et la cellule permet d'obtenir un équilibre thermique de régime stationnaire, ce régime correspond à une pression de vapeur d'équilibre P . La présence d'un capillaire rend notre cellule de knudsen non idéale. Le rapport de diamètre du capillaire à celui du cylindre est de 0,1. La section du capillaire est assez petite, la pression de vapeur saturante est alors égale à celle d'équilibre.

Cependant les molécules canalisées peuvent rebondir sur les parois du capillaire sans pouvoir franchir le bout de celui-ci. Le débit total devient alors plus faible dans le cas d'un capillaire que dans le cas d'un orifice idéal et la distribution du flux angulaire est également altérée.

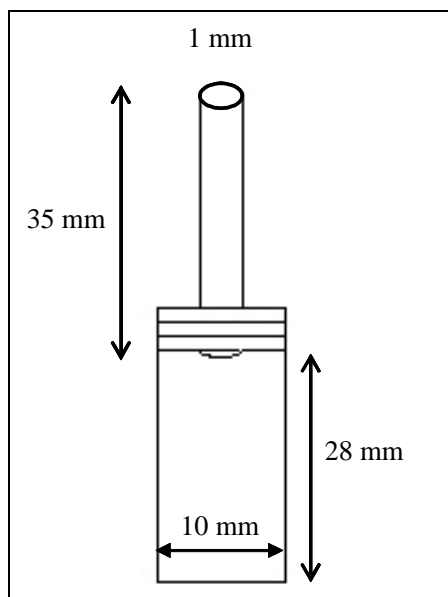


Figure 3-13 : Tube contenant la poudre de base d'ADN et d'ARN. Ayant un rapport diamètre/longueur de 0,1, ce tube représente une cellule de Knudsen non idéale.

3.2.1.3. b Facteur de Clausing

La cellule d'évaporation est considérée comme une cellule de Knudsen isotherme non idéale [34]. Clausing a postulé que l'effusion des molécules est corrélée à une certaine probabilité de transmission ou de conductance C appelée facteur de Clausing [44] qui a pour effet de réduire le taux d'effusion de molécules à travers un orifice muni d'un canal. Ce facteur C est introduit dans un but correctif du fait que le nombre de molécules sortant du

capillaire est inférieur à celui qui est calculé dans le cas d'un orifice idéal. La valeur de C, comprise entre 0 et 1, dépend du rapport du diamètre du capillaire à sa longueur. La pression de vapeur exprimée dans l'équation 3-20 est exprimée de nouveau dans l'équation suivante en tenant compte de C :

$$P = \frac{D_t}{C A_o} \left(\frac{2 \pi R T}{M_b} \right)^{1/2} \quad \text{Eq. 3-21}$$

Ce facteur vaut 0.0673 dans le cas de notre capillaire.

Pour notre dispositif, la pression d'équilibre peut être exprimée en fonction des trois paramètres, D_t , T et M_b :

$$P = 1,368.10^8 . D_t \left(\frac{T}{M_b} \right)^{1/2} \quad \text{Eq. 3-22}$$

P : pression d'équilibre (Pa)

D_t : masse évaporée par unité de temps (kg/s)

A_o : section de l'orifice (m²)

M_b : masse molaire (kg/mol)

T : température (°K)

3.2.1.4 Distribution angulaire du jet à travers un capillaire

Ce paragraphe a pour objectif de présenter les différents régimes d'écoulement de la vapeur à travers un capillaire et les distributions angulaires correspondantes.

3.2.1.4. a Différents régimes d'écoulement d'une vapeur à travers un capillaire

Les paramètres déterminant les différents régimes d'écoulement sont d'une part les dimensions du capillaire : sa longueur L et son diamètre d, et d'autre part, le libre parcours moyen des molécules λ_0 directement relié à la pression et à la viscosité de la vapeur :

$$\lambda_0 = \frac{1}{\sqrt{2} \pi \delta^2} \cdot \frac{k_B T}{P} \quad \text{Eq. 3-23}$$

où k_B la constante de Boltzmann et δ est le diamètre apparent des molécules relié à la viscosité ξ par l'expression :

$$\xi = \frac{m \bar{v}}{3 \pi \delta^2} \quad \text{Eq. 3-24}$$

et \bar{v} est la vitesse moyenne des molécules.

En comparant les dimensions du capillaire au libre parcours moyen, Troitskii [45] a établi une description théorique de l'écoulement en distinguant trois régimes :

- Le régime d'écoulement moléculaire pour lequel $\lambda_0 \gg d$ et $\lambda_0 \gg L$.
- Le régime d'écoulement intermédiaire pour lequel $L_{eff} = \sqrt{2 \lambda_0 L} \gg d$ et λ_0 , où L_{eff} est la longueur efficace dans le capillaire au bout de laquelle les collisions font de sorte que la directivité du jet est déterminée par ce qui se passe « en fin du trajet ».
- Régime visqueux pour lequel $\lambda_0 \ll d < L$.

Cette description a donné des résultats satisfaisants tenant compte des confrontations avec les données expérimentales [46-48]. Compte tenu des intervalles de températures d'évaporation et des pressions correspondantes, les régimes d'écoulement sont surtout de type moléculaire et de type intermédiaire.

3.2.1.4. b Distribution angulaire du jet dans le cas du régime moléculaire

La forme de la distribution est surtout dominée par les molécules évaporées traversant le capillaire sans subir de collision ni entre elles ni avec les parois du capillaire. D'après Troitskii, le flux angulaire a pour expression :

$$\frac{d^2 N}{d\Omega dt} = \frac{d^2 N}{d\Omega dt}(0) \cos \theta F_g \quad \text{Eq. 3-25}$$

où θ est l'angle de dispersion par rapport à l'axe du capillaire et

$$\frac{d^2 N}{dt d\Omega}(0) = A_0 (2\pi^3 m k_B T)^{-1/2} P = \frac{1}{\pi} \frac{dN}{dt}$$

F_g représente le facteur géométrique imposé par la géométrie du capillaire et est exprimé par :

$$F_g = 1 - \frac{1}{2} \frac{\tan \theta}{\tan \theta_0} \quad \text{pour les petits angles } (\theta \leq \theta_0)$$

$$F_g = \frac{1}{2} \frac{\tan \theta_0}{\tan \theta} \quad \text{pour les grands angles } (\theta \geq \theta_0)$$

$$\text{avec } \theta_0 = \arctan\left(\frac{d}{L}\right)$$

L'effet du capillaire est donc tenu en compte par les termes en $\tan \theta$ et $\tan \theta_0$. En absence du capillaire $\theta_0 = \frac{\pi}{2}$ et $\theta \leq \theta_0 = \frac{\pi}{2}$ on retrouve donc la distribution en $\cos \theta$ (distribution lambertienne).

3.2.1.4. c Distribution angulaire du jet dans le cas du régime intermédiaire

La description de ce régime nécessite l'introduction d'une longueur effective $L_{eff} = \sqrt{2\lambda_0 L}$ qui permet de tenir compte simultanément de la densité du jet et des dimensions du capillaire. La forme de la distribution angulaire est décrite par l'expression :

$$\frac{d^2 N}{d\Omega dt} = \frac{d^2 N}{d\Omega dt}(0) \cos \theta^{\frac{3}{2}} f(u) \quad \text{pour } \theta \leq \theta_0 \quad \text{Eq. 3-26}$$

$$\frac{d^2 N}{d\Omega dt} = \frac{d^2 N}{d\Omega dt}(0) \cos \theta^{\frac{3}{2}} f(\tau) \quad \text{pour } \theta \geq \theta_0 \quad \text{Eq. 3-27}$$

$f(u)$ et $f(\tau)$ sont des fonctions erreur

$$\text{avec : } f(u) = \phi(u) - \frac{1 - e^{-u^2}}{u\sqrt{\pi}} \quad \text{et} \quad f(\tau) = \phi(\tau) - \frac{1 - e^{-\tau^2}}{\tau\sqrt{\pi}}$$

$$\text{où } \phi(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-y^2} dy, \quad u = \frac{L}{L_{eff} \sqrt{\cos \theta}} \quad \text{et} \quad \tau = \frac{d \sqrt{\cos \theta}}{L_{eff} \sin \theta}$$

3.2.1.4. d Plage de températures correspondant aux différents régimes d'écoulement

Afin de déterminer le régime d'écoulement qui régie le déplacement des molécules, nous devons calculer, à partir de l'équation 3-23, le libre parcours moyen des molécules des quatre bases en fonction des intervalles de températures et de pressions compte tenu des diamètres de ces molécules. Nous ne pouvons pas calculer expérimentalement ces diamètres, nous avons effectué alors, une estimation du diamètre cinétique effectif des molécules de vapeur : uracile, cytosine, thymine et adénine à partir du modèle décrit par Lilov [49]. Les diamètres effectifs de ces molécules sont entre 6 et 7 Å. On peut également définir les différents régimes d'écoulement en fonction du nombre de knudsen $k_n = \lambda_0/d$, nous avons donc :

- Régime moléculaire pour $k_n > \sim 10$
- Régime intermédiaire pour $k_n > \sim 0.1$
- Régime visqueux pour $k_n > \sim 0,001$

Le tableau 3-2 montre les intervalles de températures correspondant aux différents régimes d'écoulement pour chacune des bases étudiées.

Régime d'écoulement	Uracile	Cytosine	Thymine	Adénine
Régime moléculaire	$T < 120^\circ\text{C}$	$T < 165^\circ\text{C}$	$T < 105^\circ\text{C}$	$T < 140^\circ\text{C}$
Régime intermédiaire	$120^\circ\text{C} < T < 200^\circ\text{C}$	$165^\circ\text{C} < T < 220^\circ\text{C}$	$105^\circ\text{C} < T < 173^\circ\text{C}$	$140^\circ\text{C} < T < 190^\circ\text{C}$
Régime visqueux	$T > 200^\circ\text{C}$	$T > 220^\circ\text{C}$	$T > 173^\circ\text{C}$	$T > 190^\circ\text{C}$

Tab. 3-2 : Intervalles de températures correspondant aux différents régimes d'écoulement pour chacune des bases.

Compte tenu des intervalles de températures pour lesquels nous avons mesuré le taux de dépôt de masse ainsi que le taux de production d'atomes neutres par rapport au nombre de protons incidents, le régime d'écoulement est surtout de type intermédiaire.

3.2.2 Description du dispositif expérimental

Le système expérimental est conçu de manière à reproduire la situation des mesures du taux de production d'atomes neutres.

Ce système expérimental est composé de :

- Chambre de dépôt
- Le système de refroidissement
- Système d'acquisition de données
- Système de dépôt de masse

3.2.2.1 Chambre de dépôt

Une pression primaire allant jusqu'à l'ordre de 10^{-3} Torr est établie à l'aide d'une pompe à vide primaire, puis une vanne électro-pneumatique permet à une pompe à diffusion à 2000 l/s d'obtenir une pression secondaire de l'ordre de 1.10^{-6} Torr (figure 3-14). Pour une pression de cet ordre les molécules évaporées partent dans une direction rectiligne.

3.2.2.2 Système de refroidissement

Le dispositif illustré dans la figure 3-14 est surmonté d'une grande cage muni d'un entonnoir qui sert à la remplir par de l'azote liquide à -196°C . Cette cage est reliée à l'intérieur du dispositif à une barre en cuivre de bonne conductivité thermique. L'autre extrémité de cette plaque rentre dans le « sandwich » de plaques du système de dépôt décrit dans un paragraphe plus bas.

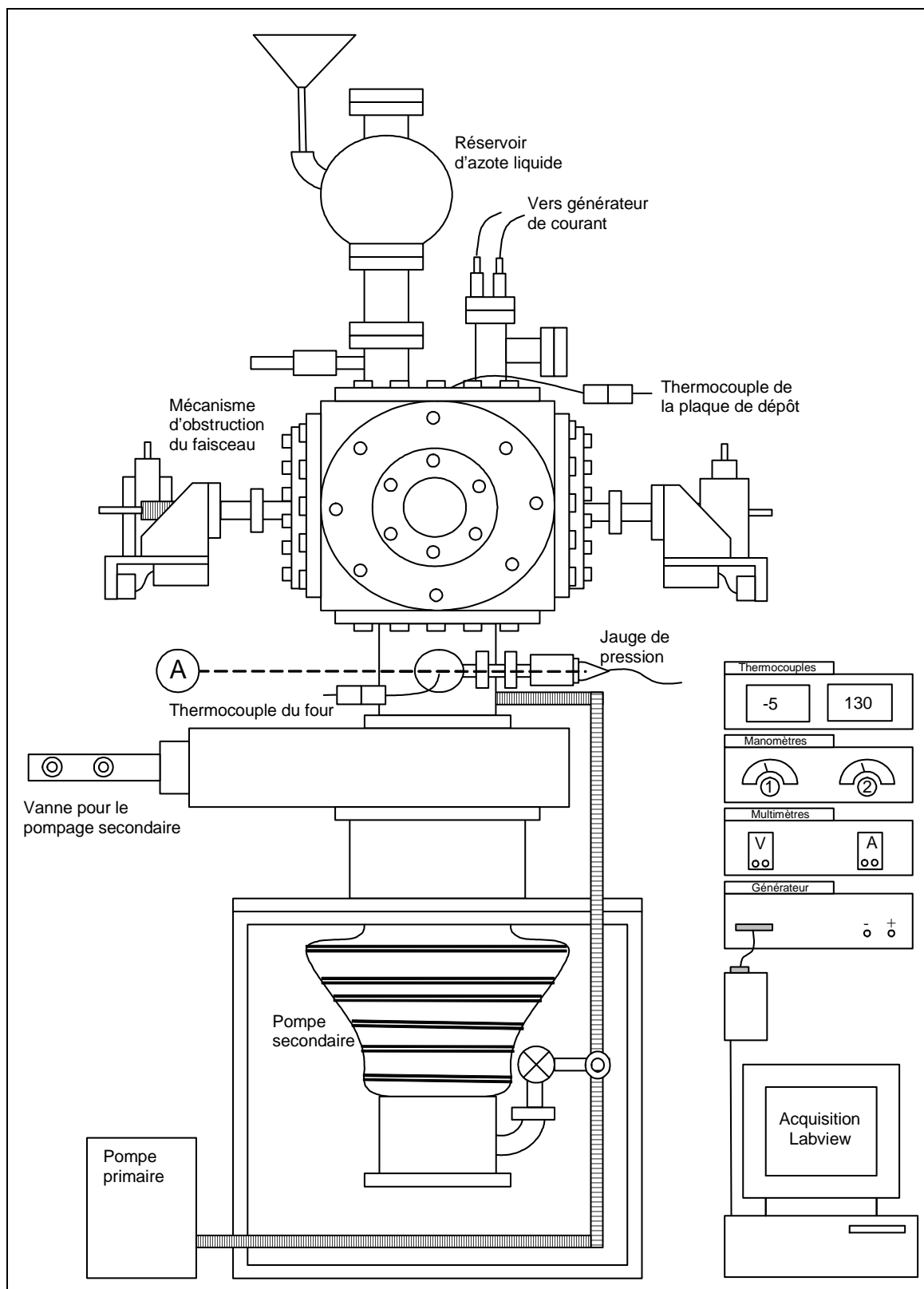


Figure 3-14 : Description externe du dispositif expérimental caractérisant le jet gazeux de base d'ADN ou d'ARN.

3.2.2.3 Système d'acquisition de données

Le système de l'acquisition de données est composé essentiellement d'une carte d'acquisition Labjack U12 [50] reliée à un ordinateur mis à disposition. Deux entrées analogiques numériques « A/N » en mode différentiel ont été utilisées pour enregistrer la tension de contrôle. Le mode différentiel sert à soustraire le bruit commun sur les signaux branchés en simple mode (se référant à la masse de la carte). En effet, le générateur de courant possède une sortie de tension de contrôle entre 0 et 10 V qui correspond à une sortie de courant réel entre 0 et 6 A. Cette tension de contrôle ainsi que la tension mesurée autour des deux bornes d'électrodes connectant le filament chauffant sont enregistrées par l'intermédiaire d'un programme conçu sur Labview 7.0. Ce programme montre sur deux graphes déroulants l'évolution en temps réel de ces tensions. Le programme d'acquisition relève également dans un troisième schéma déroulant les valeurs de température du four. En effet, l'afficheur numérique du thermocouple placé à l'extérieur du dispositif est lui même connecté à travers un convertisseur RS 485/232 au port COM de l'ordinateur. Un enregistrement des trois valeurs de données se fait chaque minute dans un fichier excel.

3.2.2.4 Système de dépôt de masse

La poudre de base d'ADN et d'ARN est mise dans les mêmes conditions de chauffage que les expériences de mesure de taux d'atomes neutres. Le principe est de sublimer la poudre et de la faire condenser plus haut sur une plaque refroidie. L'étude des dépôts ainsi obtenus nous permettra de déduire le débit total de molécules sortant du capillaire et la distribution des molécules dans le jet gazeux. La figure 3-15 décrit schématiquement cette expérience.

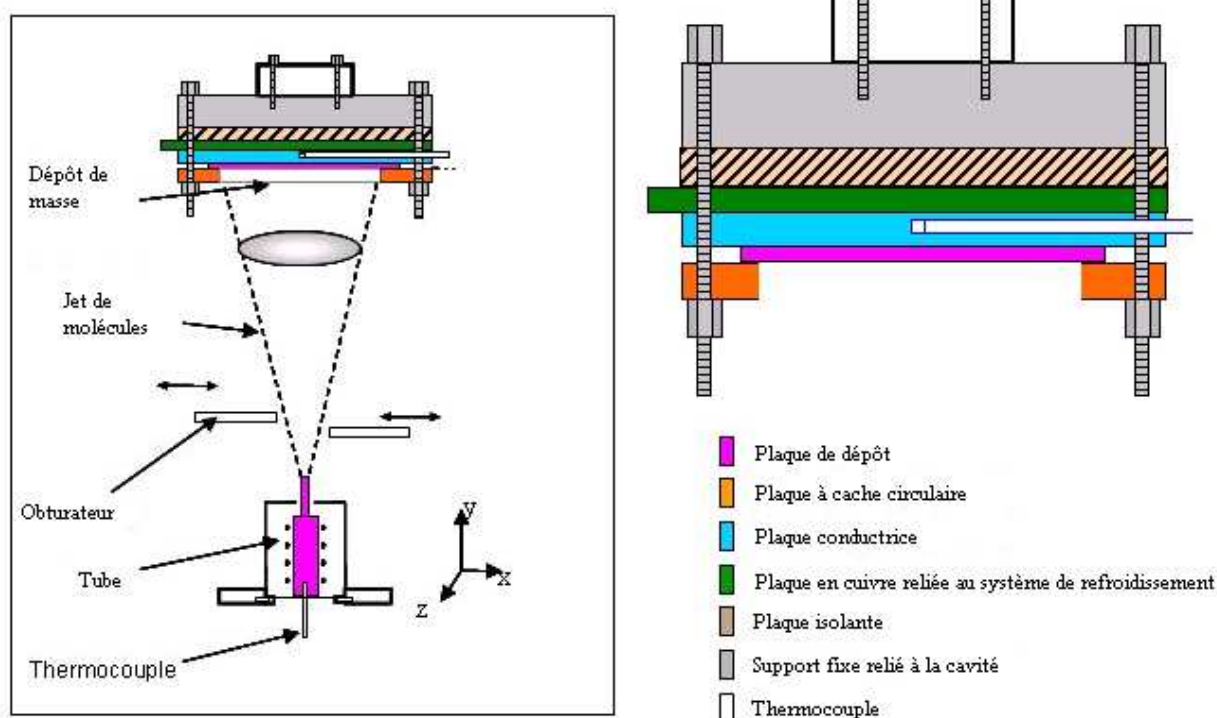


Figure 3-15 : Schéma descriptif de la mesure de dépôt de masse.

La molécule à étudier obtenue sous forme de poudre est introduite dans un tube inerte en inox (même tube étant utilisé pour les expériences du taux de production d'atomes neutres) de 10 mm de diamètre et 28 mm de hauteur que l'on chauffera par effet Joule grâce à un filament chauffant enroulé autour. Le filament en tungstène est fixé dans un petit four cylindrique qui servira de support au tube. Le chauffage est contrôlé par le courant que l'on injecte dans le circuit et mesuré avec un thermocouple de type K [51] placé au sein du tube (un calibrage en courant permet d'associer une température à une courant délivré par le générateur).

Ce tube est surmonté d'un capillaire de 1mm de diamètre et de 35 mm de long ce qui permet la formation d'un jet gazeux. Ce capillaire est nécessaire pour que le jet ait une densité localement assez importante et un jet avec une bonne directivité.

Un ensemble de deux obturateurs placé juste au-dessus du capillaire permet d'une part de laisser stabiliser la température du four avant de commencer un dépôt sur la plaque et d'autre part de conserver une symétrie entre ouverture et fermeture.

En chauffant la poudre, les molécules vont commencer à se sublimer et à s'échapper du tube dans l'enceinte environnante (qui est maintenue à une pression de vide secondaire pour éviter au maximum des collisions parasites). Une plaque en acier inox placée à une hauteur de 26 mm de la sortie du capillaire va recueillir les molécules évaporées à une température constante. Cette plaque très fine est de 0.02 mm d'épaisseur et de dimensions 6.7 cm * 7 cm en moyenne pour que l'on puisse grâce à différentes pesées obtenir la masse du dépôt avec une bonne précision. Mais sa dimension limite l'acceptance à celle pour laquelle les molécules s'évaporent dans un angle solide faisant d'environ 47°C autour de l'axe du capillaire. La condensation des molécules sur la feuille est optimisée grâce à un système de plaques formant un « sandwich » dont la composition de bas en haut est constituée de :

- Une plaque en matériaux dural formant un cache circulaire
- la feuille de dépôt (pesée avant et après chaque expérience)
- une plaque conductrice en cuivre où l'on mesure la température à l'aide d'un thermocouple de type T [52]
- une plaque conductrice en cuivre reliée au système de refroidissement (azote liquide refroidissant le système par conduction)
- une plaque isolante en téflon évitant de refroidir inutilement la cavité
- une plaque reliée au support de l'enceinte en matériau dural

Grâce à ce système, la plaque de dépôt a toujours une température inférieure à 0°C, garantissant que les molécules évaporées qui atteignent la feuille, se déposent complètement dessus.

Pour caractériser entièrement le jet gazeux de bases d'ADN ou d'ARN, il nous faut deux informations complémentaires: le débit d'évaporation à une température donnée et la densité de molécules dans le jet. L'expérience décrite ci-dessus permet de les obtenir.

3.2.2.4. a Débit total et densité locale du jet

Le nombre de molécules déposées dN_d sur la plaque de dépôt (figure 3-16) dans un élément de surface dS pendant un temps Δt est donné par :

$$dN_d = j(R) \Delta t R dR d\varphi \quad \text{Eq. 3-28}$$

Avec $dS = R dR d\varphi$ et $j(R)$ est la densité locale de molécules par unité de surface et de temps ($\text{particules.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$).

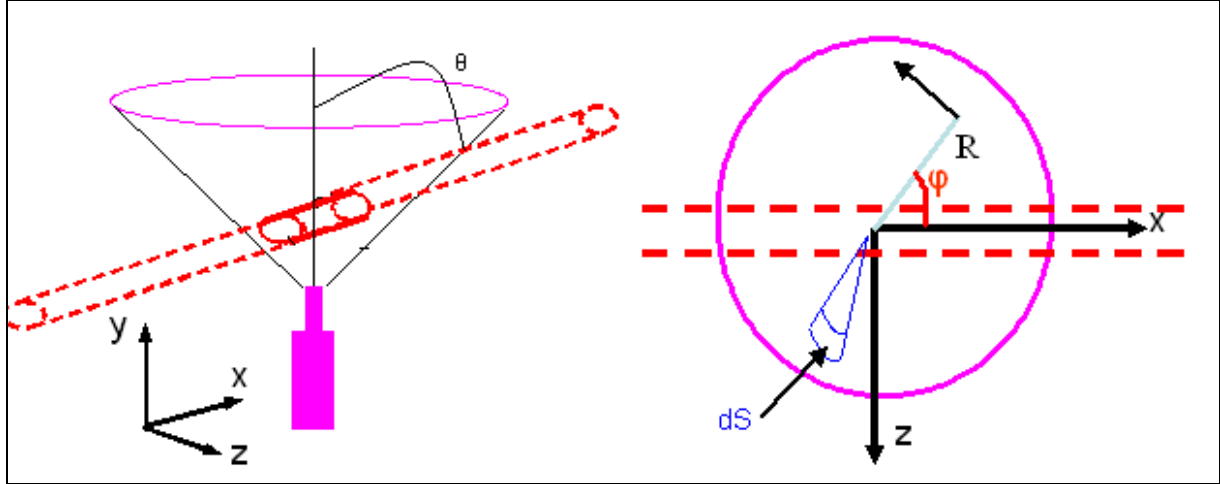


Figure 3-16 : Vue de dessus de l'expérience où le cercle représente la section du cylindre du faisceau de bases d'ADN. L'élément d'aire dA est infinitésimal et dans le plan (x, z) .

D'autre part, étant donné que le dépôt de molécules sur la plaque de dépôt fait augmenter, au cours du temps, l'épaisseur de la couche de molécules déposées, le nombre de molécules, déposées dans le même élément de surface, peut également être exprimé en fonction de la masse volumique de dépôt ρ_d (kg/m^3) :

$$dN_d = \rho_d \frac{N_A}{M} e_d(R) R dR d\varphi \quad \text{Eq. 3-29}$$

où $e_d(R)$ est l'épaisseur du dépôt de molécules et N_A est le nombre d'Avogadro.

A partir de ces deux équations nous avons donc :

$$j(R) = \rho_d \frac{e_d(R)}{\Delta t} \frac{N_A}{M} \quad \text{Eq. 3-30}$$

L'intégration de la densité de molécules $j(R)$ au niveau de la surface du dépôt permet de retrouver le taux de dépôt de masse D_d transformé en nombre de molécules :

$$\int_S j(R) 2\pi R dR = D_d \frac{N_A}{M} \quad \text{Eq. 3-31}$$

Nous allons voir dans la suite que cette équation permettra de mesurer la masse volumique de dépôt ρ_d . Une fois cette dernière calculée, la densité $j(R)$ est exprimée par :

$$j(R) = K e(R) \quad \text{Eq. 3-32}$$

où la constante $K = \rho_d \frac{N_A}{M}$ est exprimée en nombre de molécules par unité de volume (particules /m³) et $e(R) = \frac{e_d(R)}{\Delta t}$ est l'épaisseur de la couche de dépôt normalisée au temps de dépôt de l'expérience et exprimée en m/s.

Le second terme de l'équation 3-31 n'est que le nombre de molécules déposées sur la plaque par unité de temps c'est à dire le débit de molécules au niveau de la plaque de dépôt :

$$D_d \frac{N_A}{M} = \left(\frac{dN}{dt} \right)_d \quad \text{Eq. 3-33}$$

Nous allons voir aussi, que dans nos expériences, nous pouvons relier le débit de molécules au niveau de la plaque de dépôt à celui au niveau de la sortie du capillaire $\left(\frac{dN}{dt} \right)_t$ par l'expression suivante :

$$\left(\frac{dN}{dt} \right)_d = \eta \left(\frac{dN}{dt} \right)_t \quad \text{Eq. 3-34}$$

avec $\left(\frac{dN}{dt} \right)_t = D_t \frac{N_A}{M}$ et η est un facteur géométrique de collection des vapeurs de bases sur la plaque de dépôt.

Les équations 3-31, 3-32 et 3-34 permettent d'exprimer la densité locale de molécules au niveau de la plaque de dépôt en fonction du débit total de molécules au niveau de la sortie du capillaire :

$$\int_s j(R) 2\pi R dR = \eta \frac{N_A}{M} D_t \quad \text{Eq. 3-35}$$

3.2.3 Mesure de dépôt de masse par unité de temps

La plaque de dépôt est nettoyée dans un bain à ultrasons utilisant l'éthanol à 96%, elle est ensuite séchée puis pesée sur une balance de précision. La plaque de dépôt est ensuite insérée dans le « sandwich » de plaques derrière le cache circulaire limitant le dépôt à une tache circulaire de 60 mm de diamètre. Le tube préalablement nettoyé dans le bain à ultrasons, séché et rempli de la poudre de base d'ADN ou d'ARN à étudier, est également mis en place dans le four, son capillaire étant bien centré par rapport à la plaque de dépôt et couvert par l'obturateur 1 empêchant les molécules évaporées de passer avant la stabilisation de la température. La chambre contenant l'ensemble est mise ensuite sous vide secondaire et le filament chauffant est alimenté par un courant pour atteindre la température du four souhaitée. Une fois la température est stable, on retire l'obturateur 1 pour laisser déposer les molécules pendant un temps allant de quelques heures à quelques jours, la mesure de température et des paramètres de chauffage étant enregistrée régulièrement. A la fin du dépôt on couvre le capillaire de nouveau par l'obturateur 2 avant d'arrêter le chauffage. Avant l'ouverture de la chambre, le vide est cassé par l'introduction d'un gaz inerte, de l'azote gazeux dans notre cas, empêchant ainsi l'oxydation de la surface de dépôt. On obtient ensuite un dépôt de masse (figure 3-17) dont la photo met en évidence une plus grande densité de molécules dans la région centrale du dépôt que sur les bords confirmant d'ailleurs le rôle de guide du capillaire. La masse déposée est mesurée sur une balance de précision [53] en faisant la différence entre la masse de dépôt vierge et celle de la même plaque après le dépôt.



Figure 3-17 : Condensation de la vapeur de molécules de thymine portée à une température de 130°C sur une plaque en acier inox de 0,02 mm d'épaisseur, de 60 mm de diamètre, refroidie à une température inférieure à 0°C et située à une hauteur de 26 mm de la sortie du capillaire du four.

Ces dépôts blancs, une fois pesés, ont deux utilisations principales :

- Obtenir le pourcentage de masse déposée sur la plaque de dépôt par rapport à celle évaporée.
- Obtenir l'évolution du débit en masse déposée par unité de temps en fonction de la température. On effectue alors des dépôts et pesées pour chaque base à différentes températures (préalablement stabilisées).

Pour une température stable, l'incertitude est de l'ordre de $\pm 1^\circ\text{C}$. Elle correspond comme dans le cas des mesures du taux d'atomes neutres à l'intervalle de fluctuation de la température, cette fluctuation étant due à celle de l'alimentation du filament chauffant.

3.2.3.1 Estimation de l'erreur sur la mesure de masse

Le dépôt de masse est exprimé par l'expression suivante :

$$D_d(T) = \frac{m_f - m_i}{t} = \frac{m_f}{t} - \frac{m_i}{t} \quad \text{Eq. 3-36}$$

avec

$D_d(T)$: taux de dépôt de masse en mg/s

m_i : masse initiale (avant le dépôt) de la plaque de dépôt mesurée en mg

m_f : masse finale (après le dépôt) de la plaque de dépôt mesurée en mg

t : temps de dépôt en s

L'incertitude est donc exprimée par :

$$\Delta D_d = \sqrt{\left(\left(\frac{\partial D_d}{\partial m_f}\right)\Delta m_f\right)^2 + \left(\left(\frac{\partial D_d}{\partial m_i}\right)\Delta m_i\right)^2 + \left(\left(\frac{\partial D_d}{\partial t}\right)\Delta t\right)^2}$$
$$\Delta D_d = \sqrt{\left(\left(\frac{\Delta m_f}{t}\right)^2 + \left(\frac{\Delta m_i}{t}\right)^2 + \left(\frac{m_f - m_i}{t^2}\right)^2\right)} \quad \text{Eq. 3-37}$$

Δt correspond à l'erreur maximale qui résulte de la somme du temps d'ouverture et celui de fermeture. Cette valeur totale est autour de ± 15 s qui, divisée par t^2 , rend négligeable le troisième terme sous la racine carrée de l'expression de l'incertitude sur le taux de dépôt. L'équation 3-37 devient donc :

$$\Delta D_d = \sqrt{\left(\frac{\Delta m_f}{t}\right)^2 + \left(\frac{\Delta m_i}{t}\right)^2} \quad \text{Eq. 3-38}$$

Δm_i et Δm_f dépendent de la précision d'affichage de la balance utilisée, cette dernière étant de 0,1 mg. La précision de la répétabilité de la balance est également 0,1 mg. Cette balance est configurée pour un réglage automatique à l'aide de poids de réglage interne. Un calibrage externe est aussi possible. Durant l'ensemble des pesées, nous avons vérifié que le calibrage se trouve dans l'intervalle de tolérance de la balance ($\pm 0,1$ mg). Δm_i et $\Delta m_f = 0,2$ mg. Cette incertitude représente la somme de la précision de la répétabilité et celle de l'affichage. La balance dépend des conditions de l'environnement : température de la salle contenant la balance, utilisation excessive, contraintes mécaniques, etc. Pour cela, nous avons procédé à vérifier expérimentalement la stabilité de cette balance. Au cours d'un certain nombre de jours, nous avons pesé une plaque référence, cette plaque est parfois pesée plusieurs fois lors d'un même passage. La figure 3-18 reporte les points de la pesée de la plaque référence mesurée sur un ensemble de jours (croix). Ces points représentent la masse de cette plaque en grammes. Nous nous sommes intéressés en plus à mesurer la même plaque

plusieurs fois de suite (carrés creux). Dans ce cas, les valeurs sont moyennées et remplacées par un seul point (croix).

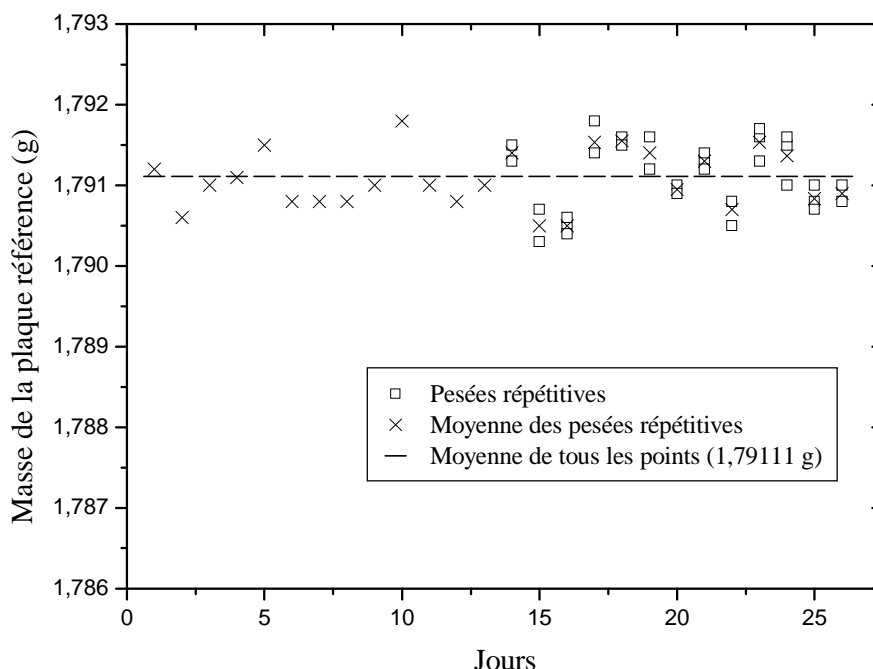


Figure 3-18 : Pesée de la plaque référence : les points en croix représentent la masse de la plaque référence ou la moyenne des pesées répétitives (carrés creux). La masse moyenne est de $1791,1 \pm 0,4$ mg.

Avec cette méthode, nous séparons l'erreur due à la reproductibilité des pesées de celle due au changement des conditions d'environnement au cours des jours. La valeur de la moyenne de tous les points est de 1,7911 g avec une dispersion maximale de 0,4 mg. La figure 3-18 montre que la balance ne présente pas de dérivation au cours du temps, la stabilité de cette balance permet d'effectuer des pesées bien précises.

3.2.3.2 Estimation de la proportion de molécules déposées par rapport à celles évaporées

Afin de remonter au débit total de molécules sortant du capillaire, nous avons besoin de connaître la proportion de masse déposée sur la plaque de dépôt par rapport à celle issue du capillaire émise dans toutes les directions. Nous introduisons une masse connue de poudre

dans le tube et la faisons s'évaporer totalement en augmentant en température jusqu'à une valeur de l'intervalle de températures utilisé sans l'intercepter par l'obturateur. En pesant la masse déposée sur la plaque nous déterminerons la proportion qui a été déposée par rapport à la masse totale évaporée.

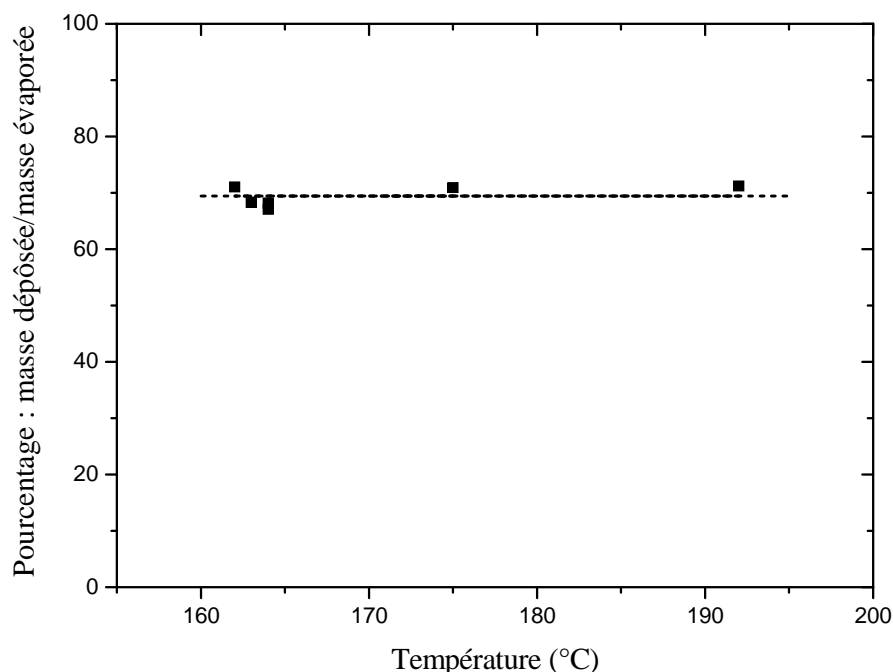


Figure 3-19 : Représentation du pourcentage de molécules qui condensent sur la plaque de dépôt par rapport à celles évaporées du tube contenant la poudre.

La figure 3-19 présente le pourcentage de masse déposée par rapport à celle évaporée pour différentes températures. La masse déposée représente typiquement $69,4 \pm 1,6$ % de la masse totale évaporée. La valeur du facteur géométrique de collection des vapeurs de bases sur la plaque de dépôt η est de 0,69.

Notons que sur la figure 3-19 sont reportées différentes valeurs obtenues pour les quatre bases. On observe ainsi que la proportion de la masse de molécules déposées par rapport à celle de molécules évaporées est indépendante de la base étudiée.

3.2.3.3 Taux de dépôt de masse de l'uracile

Nous avons évaporé la poudre d'uracile à différentes températures fixées pour un intervalle de températures allant de 130°C à 220°C. Le taux de dépôt de masse d'uracile est présenté en fonction de la température dans la figure 3-20. On observe que les valeurs des points expérimentaux augmentent avec la température et présentent deux régimes de croissance : un régime compris entre 130°C et 200°C de faible croissance où le taux de dépôt augmente de deux ordres de grandeur pour une augmentation de température de 70°C et un régime compris entre 200°C et 220°C où le taux de dépôt de masse augmente d'un ordre de grandeur pour une augmentation de température de 20°C. Ces deux régimes différents sont marqués par les deux droites en pointillées tracées sur la même figure.

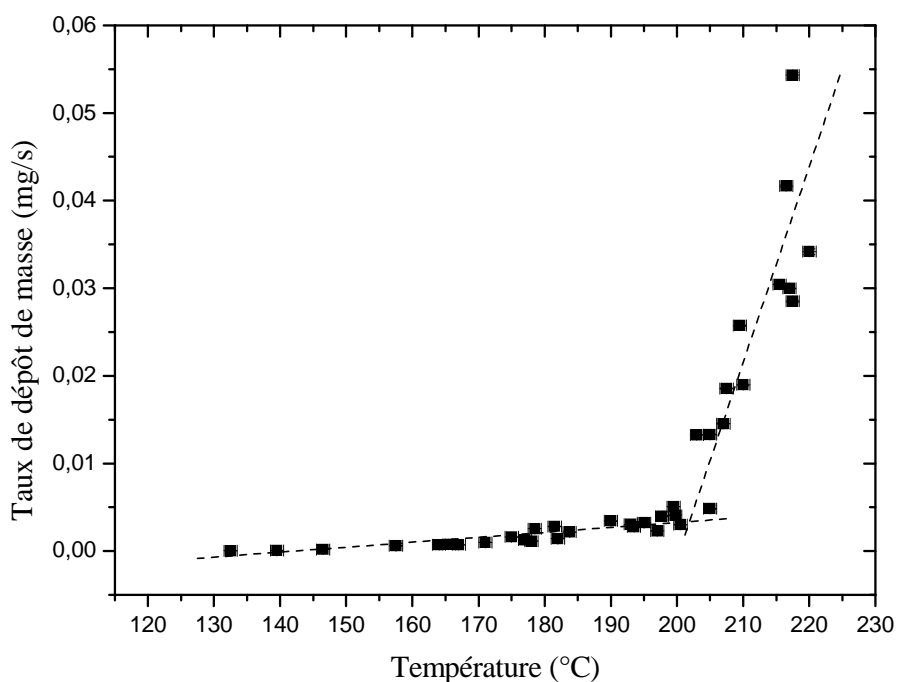


Figure 3-20 : Taux de dépôt de masse d'uracile (mg/s) en fonction de la température (°C). Les droites en pointillées indiquent un changement de régime d'écoulement dans le tube.

Nous avons vu que le régime intermédiaire régit l'écoulement des molécules d'uracile évaporées jusqu'à une température de 198°C. Cela est en cohérence avec notre résultat où les points de dépôt de masse d'uracile présentent une augmentation marquante à partir de 200°C indiquant le passage au régime d'écoulement visqueux.

Ces points de dépôt de masse seront utiles dans le calcul du débit total de molécules d'uracile évaporées à températures fixées, et on en déduira l'épaisseur de cible traversée par le faisceau de protons à ces températures d'évaporation.

3.2.3.4 Taux de dépôt de masse de la thymine

Le taux de dépôt de masse de la thymine est également mesurée en fonction de la température. La figure 3-21 reporte les points de taux de masse en fonction de la température. On observe que les points passent d'un ordre de grandeur de 10^{-4} mg/s pour les basses températures à un ordre de grandeur de 10^{-2} mg/s pour les hautes températures. Les points expérimentaux présentent une évolution exponentielle. L'intervalle de températures pour lequel nous avons mesuré ces points correspond typiquement au domaine d'écoulement intermédiaire. Sont exclus les deux derniers points qui traduisent un passage au régime d'écoulement visqueux.

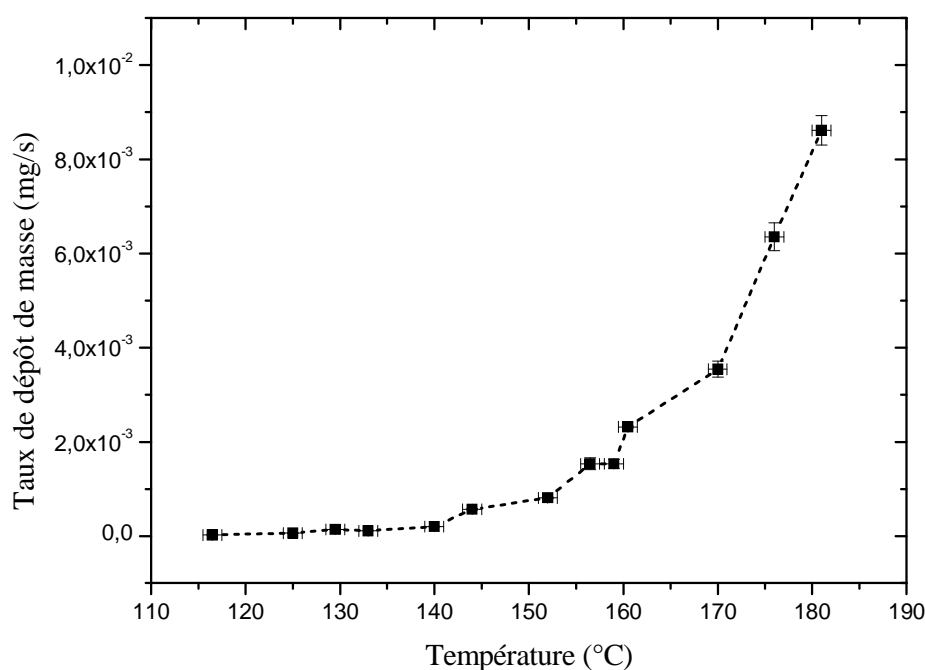


Figure 3-21 : Taux de dépôt de masse de thymine (mg/s) en fonction de la température (°C).

Le dépôt de masse de thymine présente une couche relativement épaisse de couleur très blanche (figure 3-17) donnant l'impression qu'elle dépose beaucoup plus que les autres bases, la couleur de dépôt de ces dernières étant moins blanche. On verra par la suite que le blanchiment rapide du dépôt de la thymine présente un cas particulier dans l'analyse optique des dépôts de faible épaisseur.

Ces mesures permettront également de calculer le débit total de molécules de thymine évaporées à une température d'évaporation fixée et serviront dans le calcul de l'épaisseur de cible traversée par le faisceau de protons pour la même température d'évaporation.

3.2.3.5 Taux de dépôt de masse de l'adénine

Le dépôt de masse de l'adénine est également exploré pour le même intervalle de températures que celui de la thymine ($<180^{\circ}\text{C}$) sachant que la masse déposée est mesurable à partir de la température 140°C . Ceci indique que l'adénine dépose moins que la thymine et l'uracile.

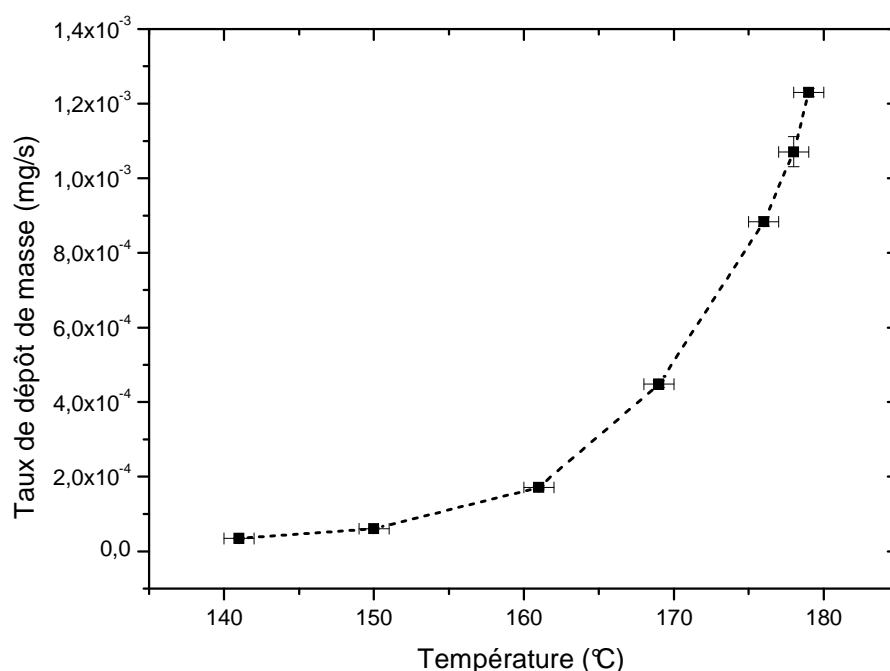


Figure 3-22 : Taux de dépôt de masse d'adénine (mg/s) en fonction de la température ($^{\circ}\text{C}$).

L'évolution du taux de dépôt de masse reporté en fonction de la température dans la figure 3-22 présente également une évolution exponentielle. Les points évoluent d'un ordre de grandeur de 10^{-5} mg/s pour une température de 141°C à un ordre de grandeur de 10^{-3} mg/s pour une température de 179°C .

Compte tenu de l'intervalle de températures correspondant au domaine de régime d'écoulement intermédiaire, ces points sont mesurés pour ce régime d'écoulement. Ils serviront dans le calcul du débit total de molécules d'adénine évaporées pour calculer ensuite l'épaisseur de cible traversée par le faisceau de protons lors des mesures du taux de production d'atomes neutres à des températures d'évaporation fixées.

3.2.3.6 Taux de dépôt de masse de la cytosine

La cytosine possède le taux d'évaporation le plus faible, ainsi, nous avons mis plus de temps pour mesurer le taux de dépôt de masse en fonction de la température. La masse du dépôt devient considérable à partir d'une température de 155°C . Les résultats de ces mesures sont reportés à la figure 3-23.

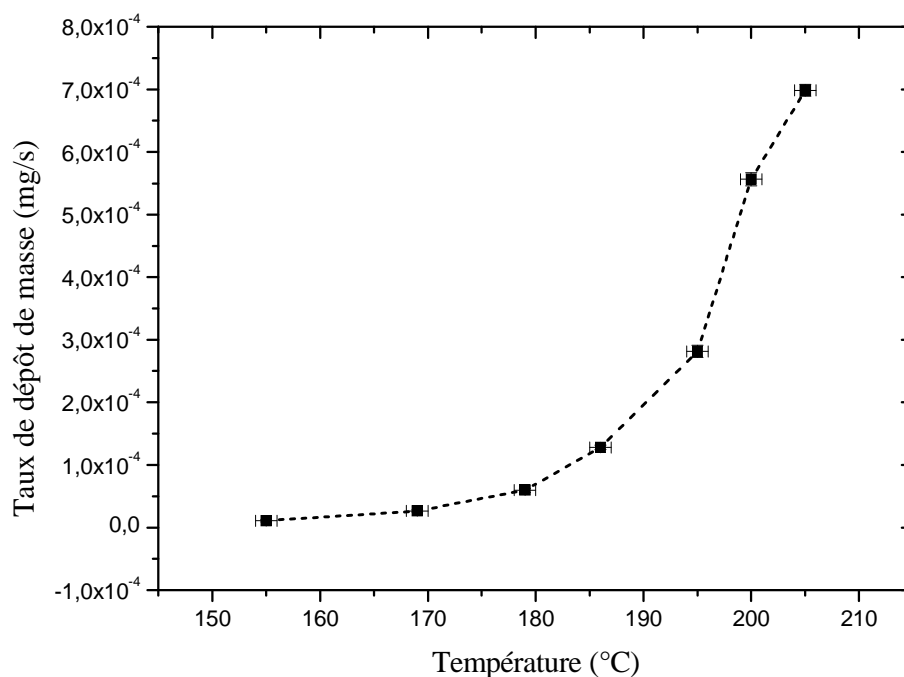


Figure 3-23 : Taux de dépôt de masse (mg/s) en fonction de la température ($^{\circ}\text{C}$) pour la cytosine.

Les points expérimentaux présentent une dépendance exponentielle en fonction de la température. Le taux de dépôt varie de l'ordre de 10^{-5} à basses températures jusqu'à l'ordre de 10^{-4} à hautes températures. L'intervalle de températures concerné correspond également au régime d'écoulement intermédiaire.

Ces mesures de taux de dépôt de masse de cytosine serviront dans le calcul du débit total de molécules évaporées pour plusieurs températures fixées, et serviront ainsi, dans le calcul de l'épaisseur de cible de cytosine traversée par le faisceau de protons à ces températures d'évaporation.

3.2.3.7 Comparaison de taux de dépôt des quatre bases

Dans la figure 3-24, nous reportons en échelle linéaire le taux de dépôt de masse en fonction de la température. Nous observons que jusqu'à une température d'évaporation de 125°C , un taux de dépôt est identique pour les quatre bases. A partir de cette température, la thymine commence à dominer et montrer le taux le plus élevé au moment où la cytosine exprime au contraire le dépôt le plus faible. Quant à l'adénine et l'uracile, leur taux de dépôt paraît du même niveau.

Pour plus de clarté, les quatre courbes sont reportées en échelle logarithmique dans la figure 3-25. Chacune des quatre courbes reportées présente une évolution linéaire. L'uracile montre un taux de dépôt plus élevé que celui de l'adénine. Les deux figures 3-24 et 3-25 sont en accord avec la figure 3-9 qui montre un taux de production d'atomes neutres plus grand pour la thymine que pour l'uracile et l'adénine et qui présente le taux le plus faible pour la cytosine et celui le plus élevé pour la thymine.

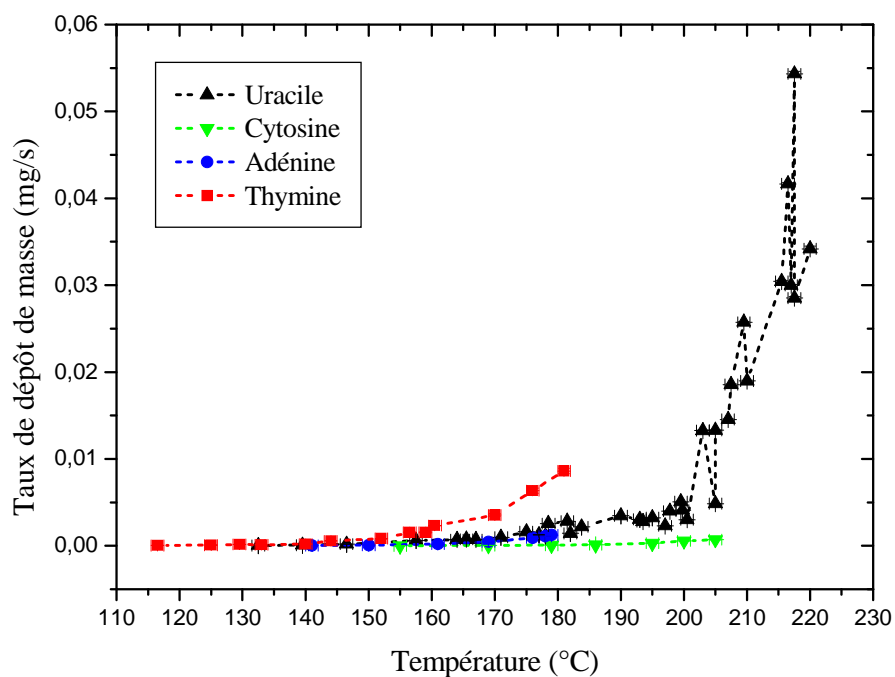


Figure 3-24 : Taux de dépôt de masse en milligrammes par seconde (mg/s) en fonction de la température (°C) pour les différentes bases (échelle linéaire).

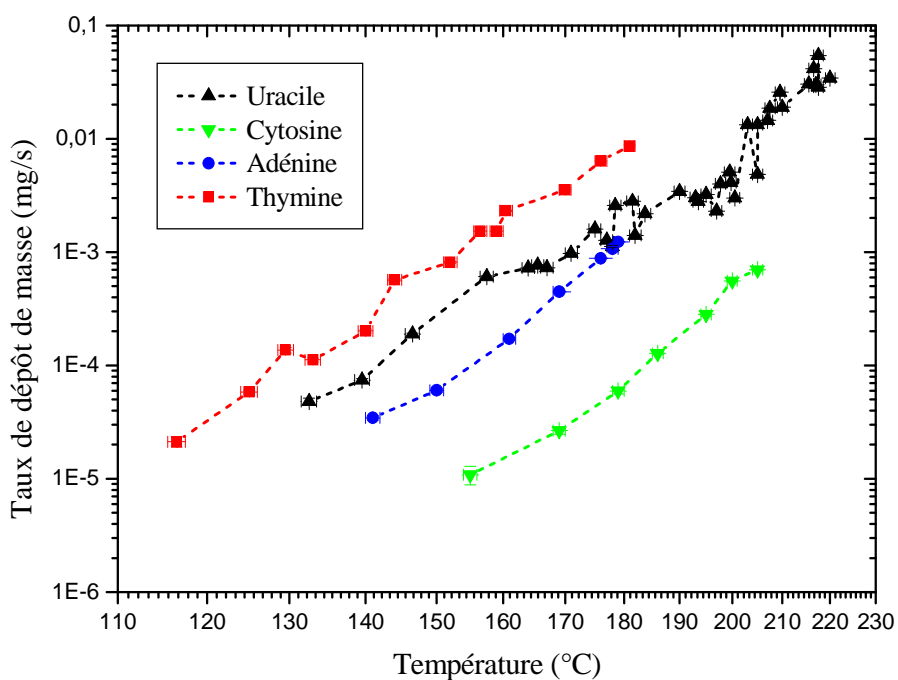


Figure 3-25 : Taux de dépôt de masse (mg/s) en fonction de la température pour les quatre bases (échelle logarithmique).

3.2.4 Mesure de l'enthalpie de sublimation

La pression de vapeur dans un système presque fermé porté à une température T est exprimée par l'équation 3-21. A l'équilibre thermodynamique, ce genre de système présente un seul degré de liberté où la pression P n'est fonction que de la température T . Cette dépendance peut être exprimée approximativement en fonction de l'enthalpie de sublimation (ΔH_{sub}) à l'aide de l'équation de Clausius-Clapeyron [54] :

$$P(T) = A \exp\left(-\frac{\Delta H_{sub}}{RT}\right) \quad \text{Eq. 3-39}$$

où A est une constante et ΔH_{sub} est considérée indépendante de la température pour un petit intervalle de températures.

Afin de calculer la valeur de l'enthalpie de sublimation de chaque base, l'équation 3-39 est remplacée par l'équation 3-40 qui exprime des quantités mesurées en fonction ΔH_{sub} :

$$\ln(D_i T^{1/2}) = \ln\left(\frac{AS M^{1/2}}{2\pi R}\right) - \frac{\Delta H_{sub}}{RT} \quad \text{Eq. 3-40}$$

Le premier terme de l'égalité est une constante et correspond à la valeur à l'origine de la fonction $\ln(D_i T^{1/2})$ en fonction de $\frac{1}{T}$ (qd $T \rightarrow \infty$).

La figure 3-26 ci-dessous montre les résultats expérimentaux pour les quatre bases. Les pentes des lignes droites ajustées à ces points permettent de déterminer ΔH_{sub} de chaque base. On trouve $\Delta H_{sub}^U = 114,3 \pm 5,8$ kJ/mol pour l'uracile, $\Delta H_{sub}^C = 150,2 \pm 8,3$ kJ/mol pour la cytosine, $\Delta H_{sub}^T = 141,6 \pm 6,4$ kJ/mol pour la thymine et $\Delta H_{sub}^A = 153,1 \pm 6,9$ kJ/mol pour l'adénine.

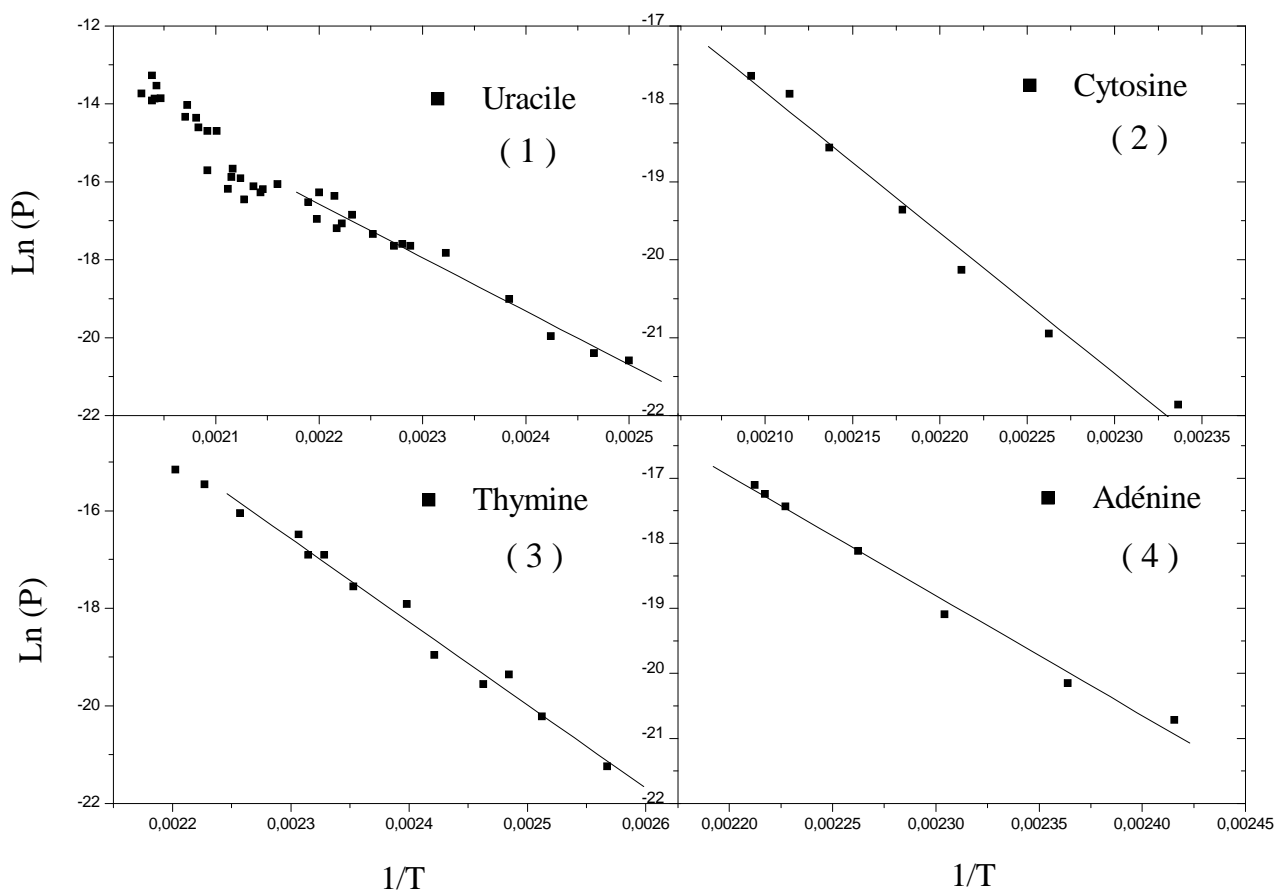


Figure 3-26 : Logarithme de la pression de vapeur saturante en fonction de l'inverse de la température pour l'uracile (1), la cytosine (2), la thymine (3) et l'adénine (4).

Les valeurs de nos mesures sont comparées dans le tableau 3-3 à celles trouvées dans la bibliographie [55]. La comparaison montre un très bon accord avec ces résultats, aussi bien en ce qui concerne l'intervalle de température de sublimation que les valeurs des enthalpies. Les auteurs avaient utilisé des méthodes variées : la détermination calorifique (C), la saturation de gaz (GS), évaporation de Langmuir (LE), l'effusion de masse (ME), le résonateur à Quartz (QR), « head space analysis » (HSA) et l'effusion de torsion (TE). On y ajoute notre méthode de mesure AMM (Absolute Mass Measurement). La température T_m correspond à la moyenne de l'intervalle de température concernée. Dans certains cas, T_m représente une température de mesure prise en tant que température de référence. Cette dernière étant souvent la température ambiante (298 °K), l'enthalpie peut être ajustée donc à la température ambiante suivant l'équation de Kirchhoff suivante :

$$\Delta_{sub}H_m(298,15K) = \Delta_{sub}H_m(T_m) + \int_{298,15}^{T_m} (C_{Pc} - C_{Pg}) dT \quad \text{Eq. 3-41}$$

C_{Pc} étant la chaleur spécifique de la phase condensée de valeur connue, C_{Pg} est la chaleur spécifique de la phase gazeuse de valeur inconnue. Cette dernière peut être estimée à l'aide de la mécanique statistique ou bien à l'aide des méthodes de somme (group additivity methods) [56].

Base	T _{min} – T _{max}	ΔH_{sub} (kJ/mol)	T _m (°K)	Méthode	Référence
Uracile	400 – 493	114,3 ± 5,8	–	AMM	Notre résultat
	315 – 435	125,3 ± 0,2	425	QR,ME	[57]
	394 – 494	127,0 ± 2	439	TE	[58]
	452 – 587	130,6 ± 4	519	ME,TE	[59]
	452 – 587	131 ± 5	298	TE,GS	[59]
	378 – 428	120,5 ± 1,3	403	QR	[60]
	–	121,7	425	MS	[61]
	500 – 545	133,9 ± 8	523	HSA	[62]
	–	126,5 ± 2,2	440	C	[63]
	393 – 458	120,5 ± 5,2	426	LE	[64]
	–	115,5 ± 2,1	–	ME	[65]
	–	83,7	485	MS	[66]
Cytosine	390 – 454	150,2 ± 8,3	–	AMM	Notre résultat
	320 – 410	167,7 ± 0,5	365	QR,ME	[57]
	505 – 525	151,7 ± 0,7	–	GS	[67]
	423 – 483	147,2 ± 2,6	453	ME	[68]
	–	155,0 ± 3	298	–	[68]
	–	167 ± 10	298	TE	[69]
	450 – 470	176 ± 10	298	C	[64]
Thymine	414 – 452	141,6 ± 6,4	–	AMM	Notre résultat
	305 – 355	135,8 ± 0,4	330	QR,ME	[57]
	383 – 438	125,7 ± 3,6	411	ME	[68]
	–	131,3 ± 4	298	–	[68]
	378 – 428	124 ± 1,3	403	QR	[60]
	–	138 ± 10	298	TE	[69]
	–	134,1 ± 4,2	298	C	[63]
	–	124,3	–	LE	[64]
Adénine	428 – 478	153,1 ± 6,9	–	AMM	Notre résultat
	305 – 360	130 ± 2	130	QR,ME	[57]
	400 – 438	140,4	–	ME	[70]
	448 – 473	109,2	460,5	–	[71]
	–	126,3	–	LE	[64]
	–	127,2	–	QR	[70, 72]
	–	108,7	–	ME	[66, 73]

Tab. 3-3 : Enthalpie de sublimation des quatre bases : notre résultat est comparé à ceux reportés dans la littérature par Chikos and Acree [55].

3.2.5 Etude optique du profil des dépôts

3.2.5.1 Dépôt à faible épaisseur

Nous avons constaté, lors des dépôts de masse des différentes bases que la condensation des molécules sur la plaque de dépôt commence par établir une couche mince de matière. Cette couche est de très faible épaisseur, elle présente la formation des anneaux de couleur concentriques (figure 3-27).



Figure 3-27 : Exemple d'une photographie des anneaux d'interférences visibles sur un dépôt mince d'uracile (temps de dépôt : $01^{\text{h}}33^{\text{mn}}16^{\text{s}}$, température : 150°C) en lumière blanche à travers une loupe. Les anneaux se resserrent en se rapprochant du centre, ce qui traduit une variation de l'épaisseur en fonction de la distance par rapport au centre des anneaux.

Au cours du temps, ces anneaux s'éloignent du centre pour que d'autres se produisent à la place. Au fur et à mesure les anneaux se multiplient, ils se resserrent en se rapprochant du centre. Après un certain temps, le dépôt commence à blanchir progressivement en allant du centre vers le bord de la plaque.

Les anneaux de couleur observés sont attribués aux anneaux d'interférence en lumière blanche. Leur symétrie circulaire (et non elliptique) montre que le jet est bien verticale. Ceci est une preuve que ces interférences sont bien des franges d'égale épaisseur.

3.2.5.2 Interférence produites sur une lame mince

Afin de comprendre les liens entre l'épaisseur du dépôt et la couleur observée, il est important de rappeler le principe de production d'interférences par une lame mince.

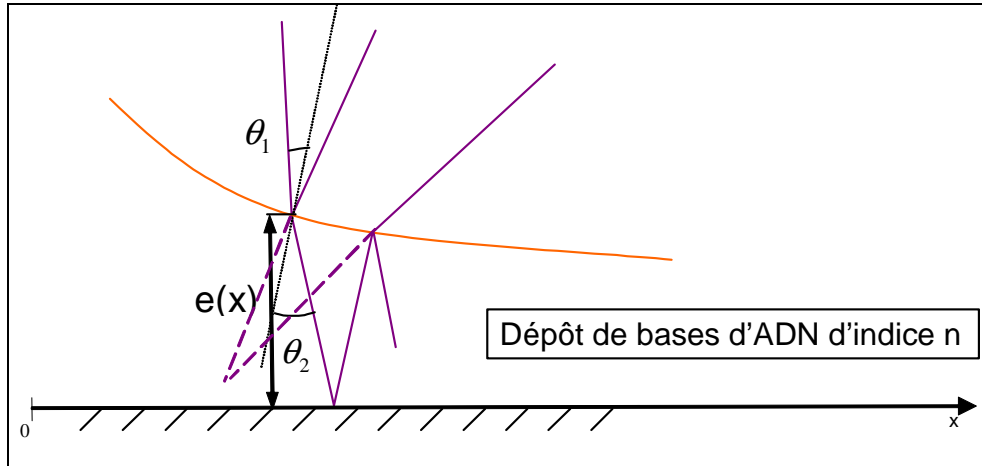


Figure 3-28 : Division en amplitude d'un rayon lumineux par une lame mince

Lorsqu'on observe la lumière réfléchie sur une simple lame (ou bulle) de savon, des franges colorées apparaissent. Ceci est dû aux interférences entre les deux types de faisceaux lumineux réfléchis par la lame : le faisceau réfléchi au niveau de la première interface air-savon et celui réfléchi au niveau de la seconde interface savon-air. Le second faisceau parcourt une distance plus importante que le premier (figure 3-28), car il effectue un aller-retour dans la lame. Ceci produit un déphasage par rapport au premier faisceau. La différence de marche entre les deux faisceaux est :

$$\delta \approx 2ne(x)\cos\theta_2 \quad \text{Eq. 3-42}$$

Soit pour un angle de réfraction proche de la normale ($\cos\theta \approx 1$) :

$$\delta \approx 2ne(x) \quad \text{Eq. 3-43}$$

où n est l'indice optique de la lame simple, $e(x)$ est son épaisseur et θ est l'angle de réfraction.

L'intensité de l'onde résultante dépend à la fois de la longueur d'onde de la lumière et de l'épaisseur optique locale de la lame. Le déphasage entre les deux faisceaux est :

$$\Delta\varphi = 2\frac{\pi}{\lambda}\delta + \pi \approx \frac{4\pi n e}{\lambda} + \pi \quad \text{Eq. 3-44}$$

Le déphasage supplémentaire de π est dû au fait que le coefficient de réflexion $\left(\frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2}\right)$ est négatif pour le premier faisceau, se réfléchissant à l'interface air/lame, alors qu'il est positif $\left(\frac{n_2 - n_1}{n_1 + n_2}\right)$ pour le second, se réfléchissant à l'interface lame/air).

où n_1 est l'indice de l'air et n_2 est celui de la lame : $n_2 > n_1$.

Les interférences sont :

- constructives si les deux ondes réfléchies sont en phase, c'est à dire si $\Delta\varphi = 2k\pi$, où k est l'ordre d'interférence (nombre entier). Les premières franges brillantes correspondent aux épaisseurs e telles que $2n e = \lambda/2, 3\lambda/2, 5\lambda/2, \dots$
- destructives si elles sont en opposition de phase, c'est à dire si $\Delta\varphi = (2k+1)\pi$. Les franges sombres correspondent donc aux épaisseurs telles que $2n e = 0, \lambda, 2\lambda, \dots$

On voit que l'état d'interférence est directement relié à l'épaisseur de la lame. C'est pourquoi, on parle de franges d'égale épaisseur le long d'une frange donnée, l'épaisseur reste constante, il s'agit donc en quelque sorte de lignes de niveaux. L'épaisseur dépend donc de la position des franges. La figure 3-29 montre l'intensité de chaque composante (rouge, verte, bleue) de la lumière réfléchie par rapport à celle incidente en fonction de la différence de marche.

L'addition de toutes ces couleurs, plus ou moins intenses, suivant leur état d'interférences donne des teintes complexes, la figure 3-30 représente les teintes de couleur étudiées par Newton en fonction de la différence de marche. La seule frange qui reste sombre quelle que soit la longueur d'onde est celle qui correspond à l'ordre $k = 0$ (épaisseur nulle : interférence destructive indépendamment de λ).

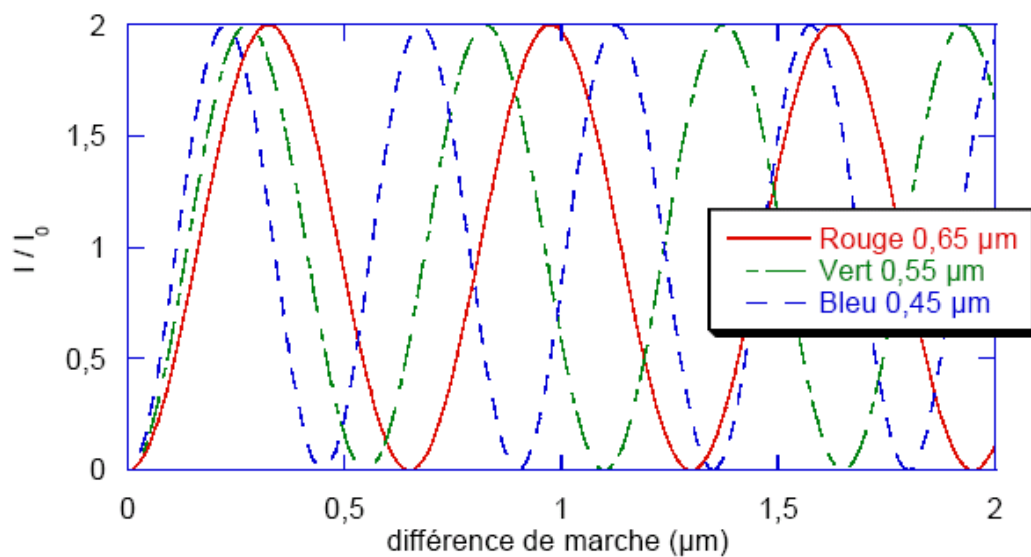


Figure 3-29 : Intensité réfléchiée par rapport à celle incidente de chacune des composantes RVB (rouge, verte et bleue) de la lumière blanche.

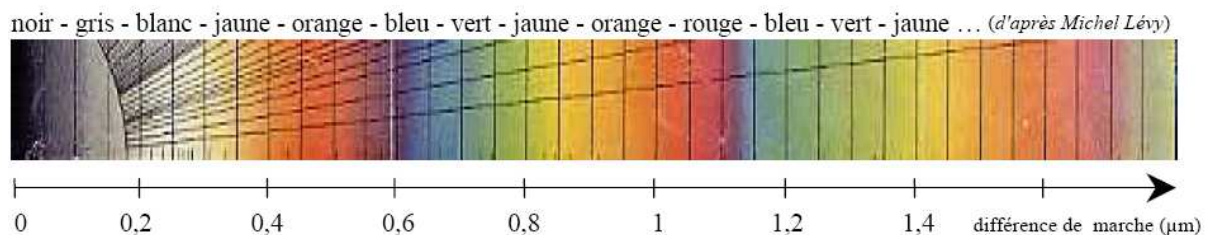


Figure 3-30 : Teintes de couleur de Newton

Travailler en lumière blanche permet ainsi de faire des mesures absolues d'épaisseur optique (on sait où se trouve l'ordre 0 : il correspond à l'unique frange noire). Cette frange quasiment noire suivie d'une frange blanche puis d'une succession de couleurs : jaune, orange, violet foncé, bleu ... Dans le cas du dépôt des molécules biologiques nous avons aperçu que la frange noire est représentée par la zone ayant le plus grand rayon. En allant vers le centre, on observe, sur la plaque de dépôt, la succession des teintes données plus haut par l'échelle de Newton.

3.2.5.3 Présentation de la méthode expérimentale

3.2.5.3. a Numérisation des anneaux de couleur

Pour pouvoir traiter les anneaux de couleur, nous avons numérisé le dépôt à faible épaisseur grâce à un appareil photo numérique [74] suivant la géométrie décrite dans la figure 3-31.

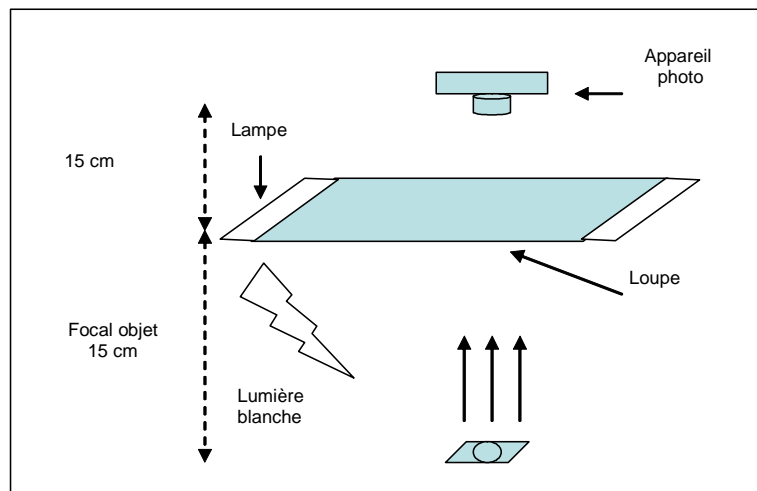


Figure 3-31 : Géométrie de la prise de photo utilisant un appareil photo numérique et une loupe de 15 cm de distance focale.

On place la plaque à anneaux de couleur dans le plan focal objet d'une loupe. Cette dernière possède sur ces bords 2 lampes à lumière blanche. On utilise celle de gauche pour éclairer la plaque. Les rayons réfléchis sur la plaque passent par la loupe grandissante. La prise de photos se fait par l'appareil photo situé à 15 cm de la loupe.

3.2.5.3. b Traitement des images

Dans tous les appareils d'acquisition, une teinte est décomposée sur une base de 3 couleurs : rouge, vert et bleu (figure 3-32). Pour une teinte donnée va correspondre une valeur entre 0 et 255 pour chacune de ces 3 composantes (modèle RVB).

En effet, le modèle RVB permet de coder la couleur sur un octet, ce qui permet d'avoir 255 (2^8) intensités de chaque composante d'une teinte donnée. Nous avons pu exploiter ces valeurs en utilisant le logiciel Matlab [75].

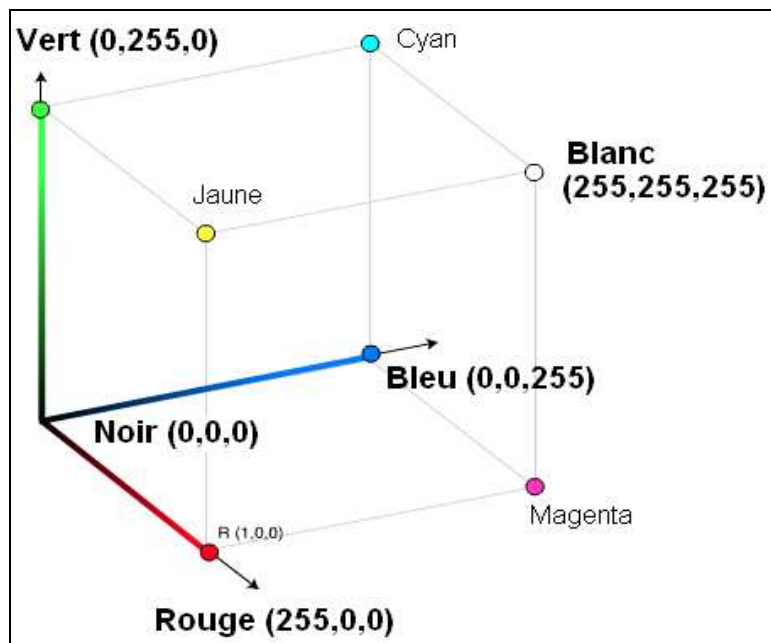


Figure 3-32 : Codage des couleurs utilisant le système RVB et obtention des intensités des trois composantes de la couleur (rouge, verte et bleue).

3.2.5.3. c Détermination des intensités RVB (Matlab)

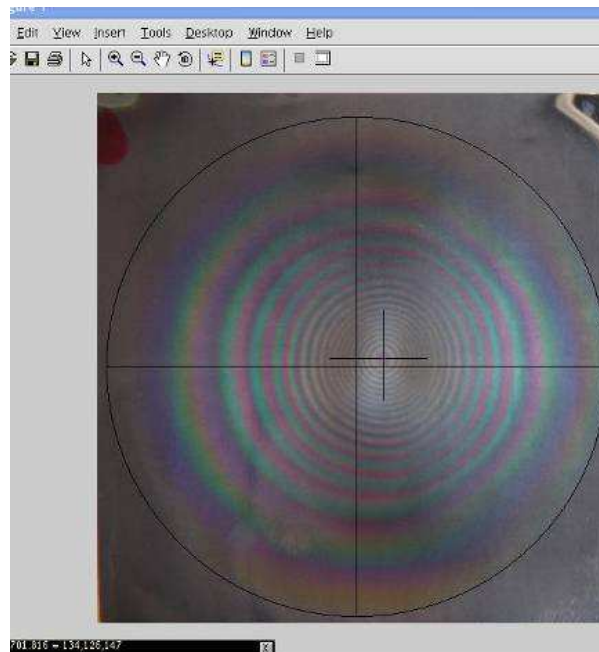


Figure 3-33 : Détermination des intensités RVB de chaque pixel de la photo et conversion pixel-cm utilisant Matlab.

Grâce au logiciel Matlab, nous sommes capables de créer une matrice virtuelle présentant les trois intensités RVB de chaque pixel. On arrive également à déterminer les coordonnées du centre des anneaux en pixels (figure 3-33), on mesure ensuite les intensités RVB de chaque pixel d'une ligne verticale passant par le centre de la photo. Sachant que le diamètre du dépôt de couleur fait 6 cm, on établit enfin la conversion pixel-cm pour pouvoir reporter les intensités des trois couleurs en fonction de la distance par rapport au centre de dépôt.

3.2.5.3. d *Mesure de l'épaisseur du dépôt*

L'intensité de couleur de la composante verte suivant une ligne verticale passant par le centre des anneaux est suffisante pour représenter l'évolution de l'épaisseur en fonction de la distance par rapport au centre. Cette composante est reportée dans un graphique en fonction des pixels de la photo ou bien en fonction de la distance verticale allant de haut en bas (la photo est tournée de 90°). La figure 3-34 représente l'analyse d'un dépôt d'uracile à 150°C de faible épaisseur traduit par un ensemble d'anneaux de couleurs concentriques. La courbe de la composante verte (figure 3-34-b) présente des minimas et des maxima suivant que cette verticale passe par un anneau destructif de la couleur verte (anneau rouge) ou bien par un anneau constructif (anneau vert). L'épaisseur du dépôt est retrouvée grâce à la différence de marche $\delta = 2n e$ où δ représente la différence de marche, e l'épaisseur de la couche condensée et n l'indice optique de la base d'ADN concernée dont la valeur est de 1.45 [76-78].

Pour déterminer la différence de marche, nous devons pointer les minimas et les maxima. Alors, nous pouvons relier l'ordre d'interférence et la position dans le dépôt. Pour obtenir réellement une différence de marche, il ne reste qu'à multiplier l'ordre d'interférence obtenu par une longueur d'onde, celle du filtre vert présent dans l'appareil photo. On en déduit l'épaisseur du dépôt.

La figure 3-34-c montre aussi le profil du dépôt à faible épaisseur le long de la même ligne verticale passant par le centre des anneaux du dépôt (après uniquement une division de la différence de marche par deux fois l'indice optique du milieu).

Cependant, on ignore la valeur précise de la longueur d'onde verte de notre appareil photo. Pour cela l'étalonnage de ce dernier s'impose.

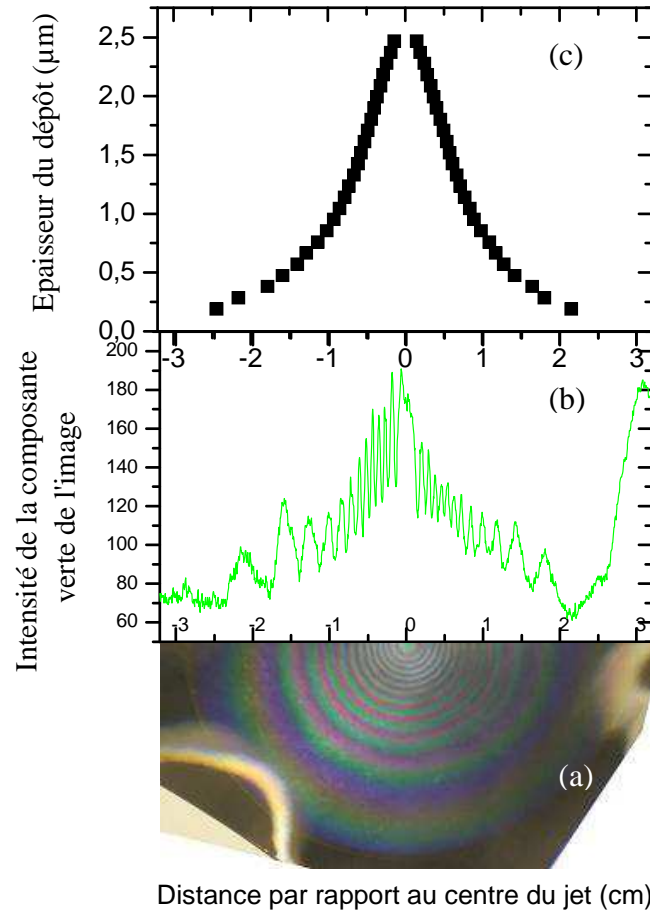


Figure 3-34 : Variation de la composante verte le long d'une droite verticale passant par le centre des anneaux (a) pour l'uracile à 150°C. Les minimas et les maxima de la composante verte de la couleur (b) permettent d'obtenir des valeurs de la différence de marche et de l'épaisseur correspondante (c).

3.2.5.3. e Etalonnage de l'appareil photo

Pour une lame biréfringente uniaxe (lame de spath) à faces parallèles taillée perpendiculairement à l'axe optique d'indices n_o et n_e connus et d'épaisseur e connue, la différence de marche est reliée à la distance au centre de la l'image formée sur l'écran par l'expression suivante :

$$\delta = \frac{n_0 \cdot e}{2} \cdot \left(\frac{1}{n_o^2} - \frac{1}{n_e^2} \right) \cdot \frac{d^2}{L^2} = \frac{2.95 \cdot 10^5}{L^2} \cdot d^2 \quad \text{Eq. 3-45}$$

Avec

L : distance entre la lame birefringente et l'écran de projection

d : distance entre le centre de limage projetée et l'anneau d'ordre d'interférence k

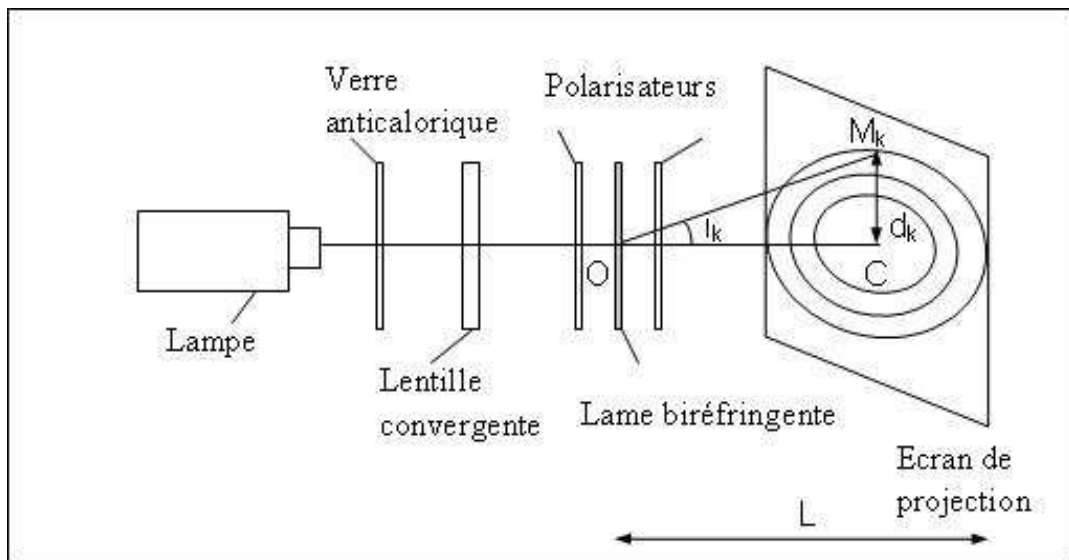
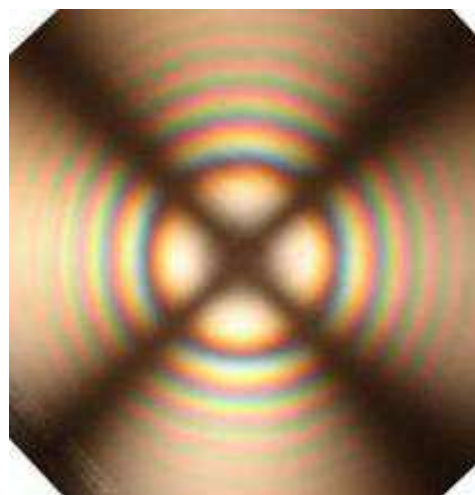


Figure 3-35 : Schéma de l'expérience de la croix noire réalisée avec une lame de spath (CaCO_3).

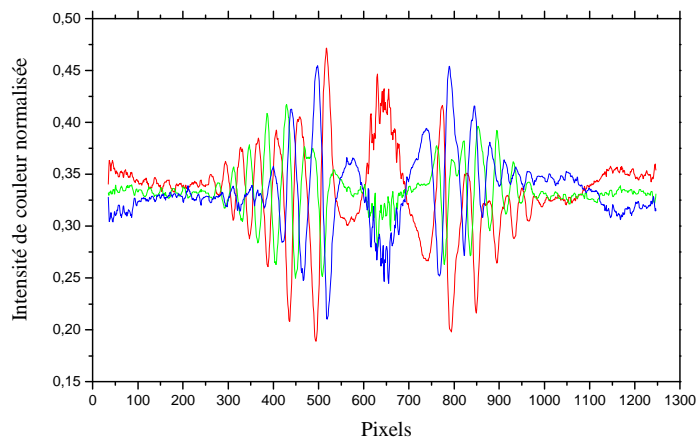
La figure 3-35 montre le montage de cette expérience où une source de lumière blanche envoie ses rayons vers une lame à faces parallèles entourées de deux polariseurs croisés avant qu'elle soit projetée sur un écran située à une distance L. L'image formée sur l'écran est prise en photo avec l'appareil concerné et analysée avec Matlab. Cette image est représentée sur la figure 3-36-a montrant l'ensemble des anneaux de couleur de Newton centrés par une croix noire suite à l'effet des polariseurs croisés.

La figure 3-36-b montre l'intensité des trois composantes de la couleur RVB en fonction de la position en pixel sur la plaque de dépôt. Le traitement de la composante verte permet d'extraire ses minimas et maximas et par suite les ordres d'interférence destructifs et constructifs en fonction de la distance par rapport au centre des anneaux. Utilisant l'équation 3-45, nous sommes ainsi capables de déduire la pente de la droite reportant la différence de

marche en fonction de l'ordre d'interférence k . cette pente est la longueur d'onde de l'appareil photo, elle est de 550,02 nm (figure 3-37).



- a -



- b -

Figure 3-36 : Photographie de la figure d'interférence dite de la « croix noire » (a). Analyse en RVB de cette photo grâce à Matlab le long d'une ligne verticale passant par le centre de la croix. En rouge (respectivement bleu et vert) est représentée la variation de la proportion de rouge (respectivement bleu et vert) dans la figure d'interférence (b).

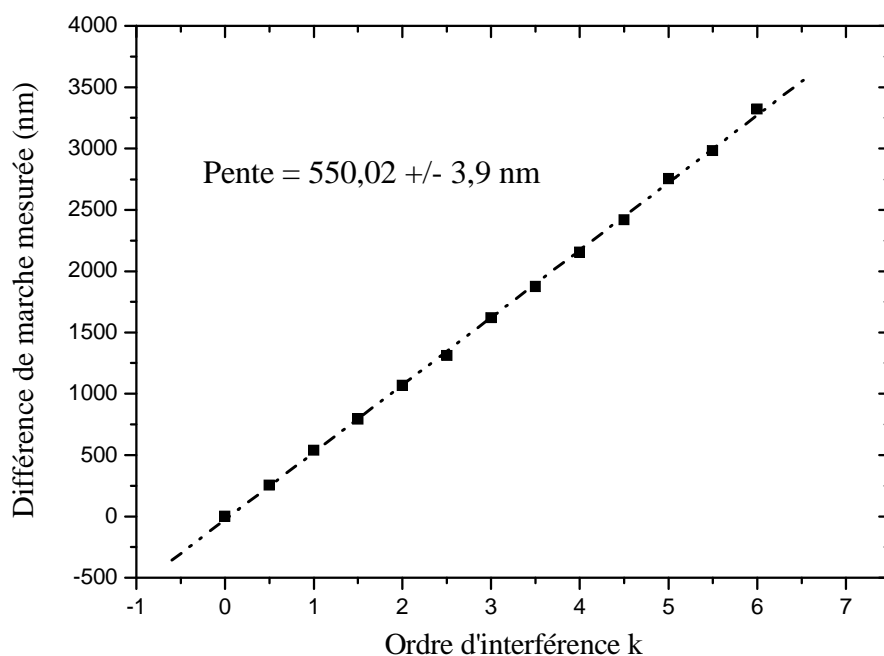


Figure 3-37 : Différence de marche mesurée en fonction de l'ordre d'interférence de la photo de la croix noire. Cette courbe est ajustée à une droite linéaire dont la pente est la longueur d'onde du filtre vert de l'appareil photo.

Une autre expérience a abouti au même résultat : l'expérience de la croix blanche. Il s'agit du même principe avec l'exception d'utilisation de deux polariseurs parallèles. La photo de la plaque obtenue est un ensemble d'anneaux de couleur centrés par une croix blanche. Le traitement de la photo concernée nous fait déduire la pente de la droite ($550,31 \pm 6,5 \text{ nm}$) exprimant la différence de marche correspondante en fonction de l'ordre d'interférence k (figure 3-38).

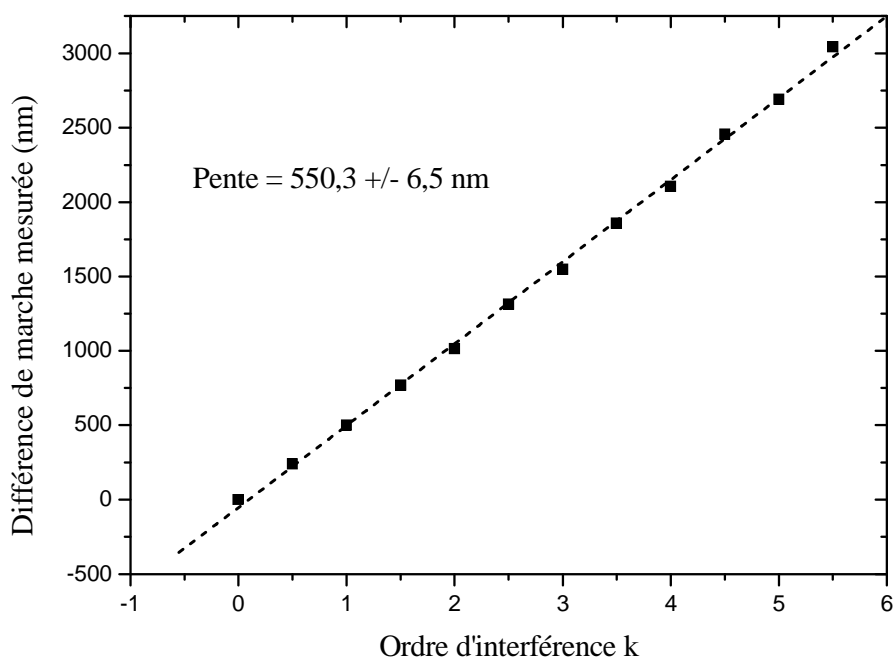


Figure 3-38 : Différence de marche mesurée en fonction de l'ordre d'interférence de la photo de la croix blanche. Cette courbe est ajustée à une droite linéaire dont la pente est la longueur d'onde du filtre vert de l'appareil photo.

Pour des éventuelles raisons de mauvaise visibilité, on intercale un filtre interférentiel vert (541 nm) qui a une largeur spectrale plus étroite que le filtre de l'appareil photo. L'exploitation se fait de la même manière en ajustant uniquement la longueur d'onde. La figure 3-39 montre l'épaisseur de dépôt d'uracile à 152°C en fonction de la distance par rapport au centre des anneaux utilisant le filtre vert de l'appareil photo de 550 nm de longueur d'onde (triangles) et un filtre vert plus fin de 541 nm de longueur d'onde (triangles inversés).

Les points d'épaisseur pour les deux filtres se confondent validant l'étalonnage du filtre vert de l'appareil photo.

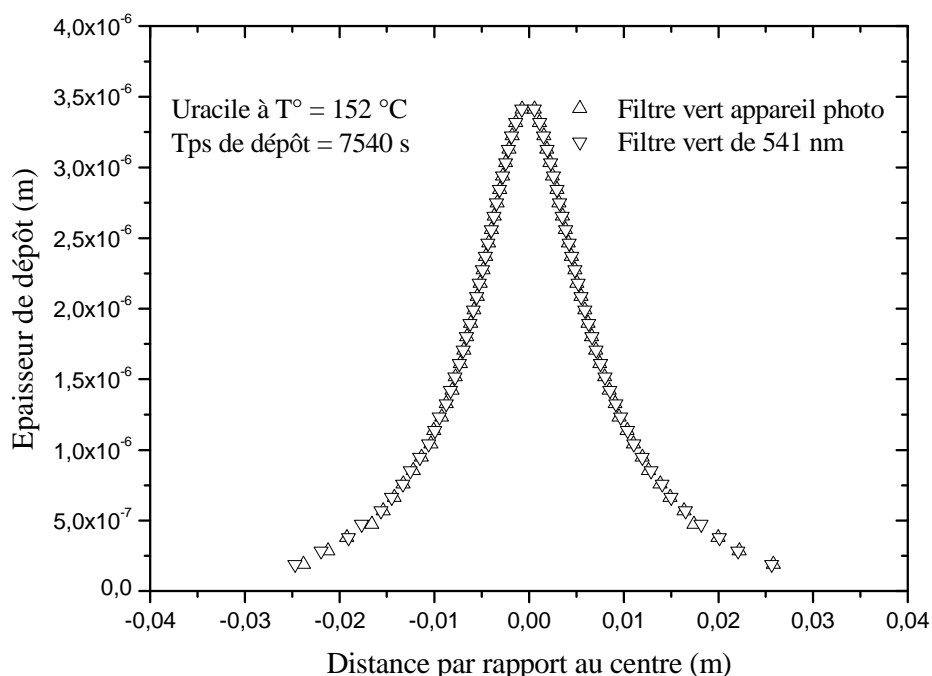
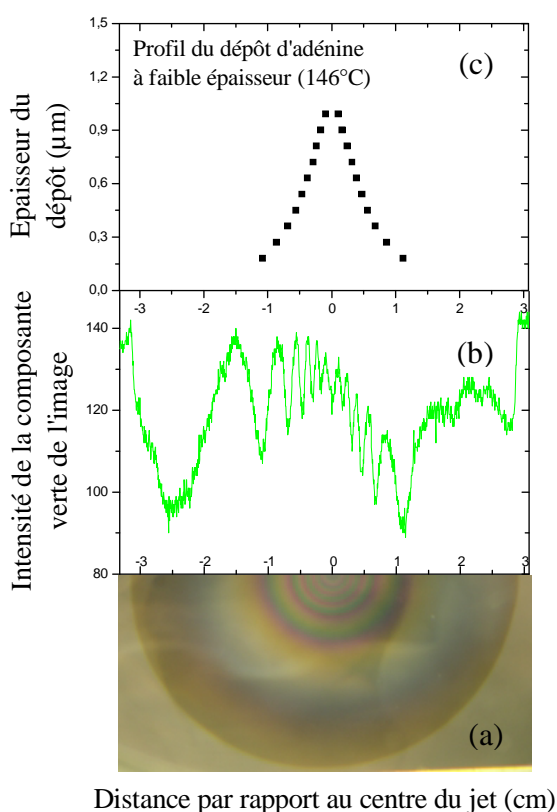


Figure 3-39 : Profil du dépôt à faible épaisseur pour l'uracile à 152°C de 7540 s de temps de dépôt pour une photo prise à l'aide de l'appareil photo (triangles) et un filtre vert de 541 nm (triangles inversés) respectivement.

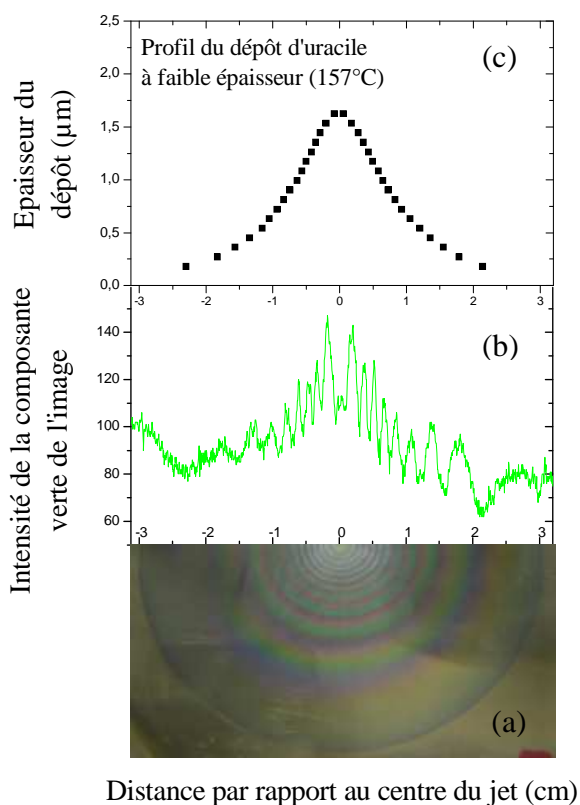
3.2.5.3. f Détermination de l'ordre d'interférence

Le traitement des photos d'anneaux de couleur est similaire à celui de la photo de la croix noire. On a vu qu'on sélectionne l'évolution de la composante verte des teintes qui passe par des maxima et des minima en fonction de la distance par rapport au centre. Cependant, le premier ordre destructif ($k=1$) correspond à l'anneau rougeâtre (composante verte minimale) le plus loin du centre. Pour vérifier ce choix on peut se repérer à la symétrie des anneaux de couleur et à la position du centre des anneaux, les coordonnées de ces dernières étant déterminables par Matlab. Les figures 3-40-1 et 3-40-2 montrent un dépôt de faible épaisseur d'adénine à 146°C et un autre d'uracile à 157°C. Chaque photo (a) est surmontée par l'évolution de l'intensité de la composante verte (b), cette dernière étant également surmontée par la courbe d'épaisseur de dépôt (c). Les trois schémas sont reportés

en fonction de la distance par rapport au centre des anneaux de couleur. Les points d'ordre destructif de la courbe d'épaisseur (c) coïncident avec les minima de la composante verte (b) et avec les anneaux de couleur rouge (a). Les points d'ordre constructif de l'épaisseur (c) coïncident avec les maxima de la composante verte (b) et avec les anneaux de couleur verte (a).



- 1 -



- 2 -

Figure 3-40 : Analyse d'un dépôt à faible épaisseur d'adénine (1) pour une température de 146°C et pour un temps de 14458 s et d'un dépôt à faible épaisseur d'uracile (2) pour une température de 157°C et pour un temps de 2360 s.

La comparaison de ces deux photos montrent que, indépendamment de la nature de la base et de sa température, la suite des couleurs consécutives est la même mais plus ou moins éclaircies.

Les dépôts à faible épaisseur sont effectués tels que les anneaux de couleur sont tous visibles à l'intérieur de la forme circulaire limitée par le cache circulaire et qu'aucun débordement ne se passe au-delà de cette limite, ainsi, nous sommes capables de retrouver le

premier ordre d'interférence. Ce dernier est nécessaire pour remonter à l'ordre maximal d'interférence et la mesure absolue de l'épaisseur de dépôt.

3.2.5.3. g Normalisation par rapport à l'ordre maximal d'interférence

Une validation qualitative de cette dernière est possible en normalisant par rapport à l'ordre maximal d'interférence.

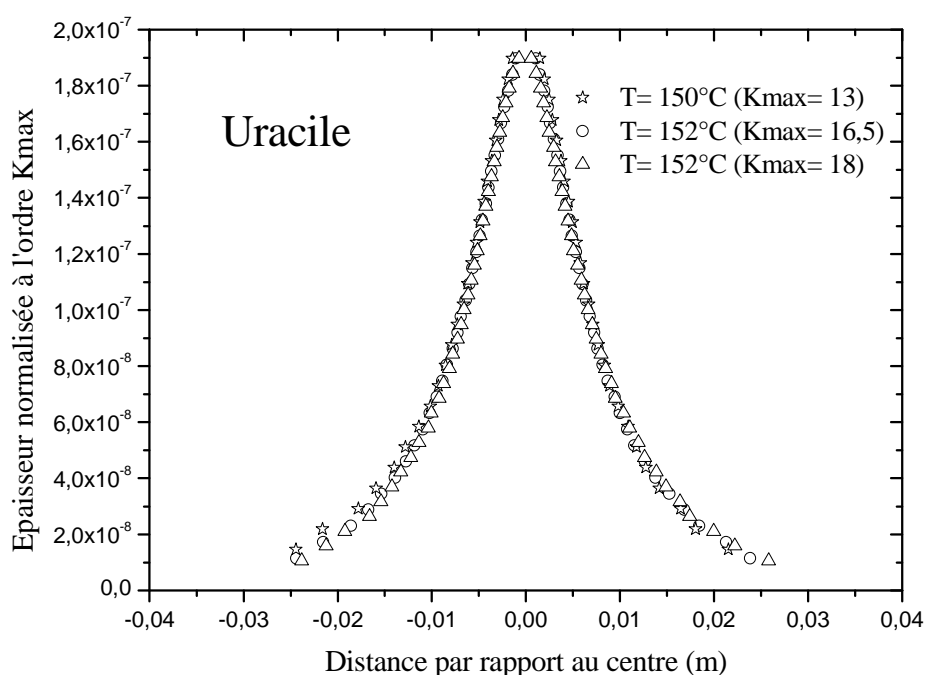


Figure 3-41 : Profil de dépôt à faible épaisseur normalisé à l'ordre maximal d'interférence $K_{\max} = 13, 16,5$ et 18 pour l'uracile portée à 150°C , 152°C et 152°C respectivement.

La figure 3-41 représente l'épaisseur de dépôt d'uracile à 150°C , 152°C et 152°C d'ordre d'interférence maximal de $13, 16,5$ et 18 respectivement. En normalisant par rapport à l'ordre maximal d'interférence, les points des trois courbes présentent un même profil de l'épaisseur. Cependant il arrive parfois que deux dépôts différents présentent le même ordre maximal d'interférence pour de temps de dépôts différents. Dans ce cas le dépôt présente une épaisseur légèrement différente mais insuffisante pour créer un nouveau ordre d'interférence. La normalisation dans ce cas se fait sans tenir en compte que les points de l'épaisseur de dépôt se sont repoussés tout en gardant le même profil.

3.2.5.3. h Normalisation par rapport au temps de dépôt

La condensation des molécules évaporées sur la plaque de dépôt se fait au cours du temps de dépôt et l'épaisseur correspondante croît en fonction de ce dernier en respectant le profil selon lequel ces molécules se condensent, d'où la nécessité de normaliser les points du profil d'épaisseur par le temps de l'expérience. On en déduira une épaisseur absolue par unité de temps, similaire au dépôt de masse par unité de temps effectué à la même hauteur de la plaque par rapport au capillaire. Ainsi, nous aurons le profil de l'épaisseur de dépôt par unité de temps pour une température donnée à laquelle correspond un taux de dépôt de masse. Cette normalisation est effectuée pour différentes températures d'évaporation dans le cas des trois bases exploitées : uracile, cytosine et adénine.

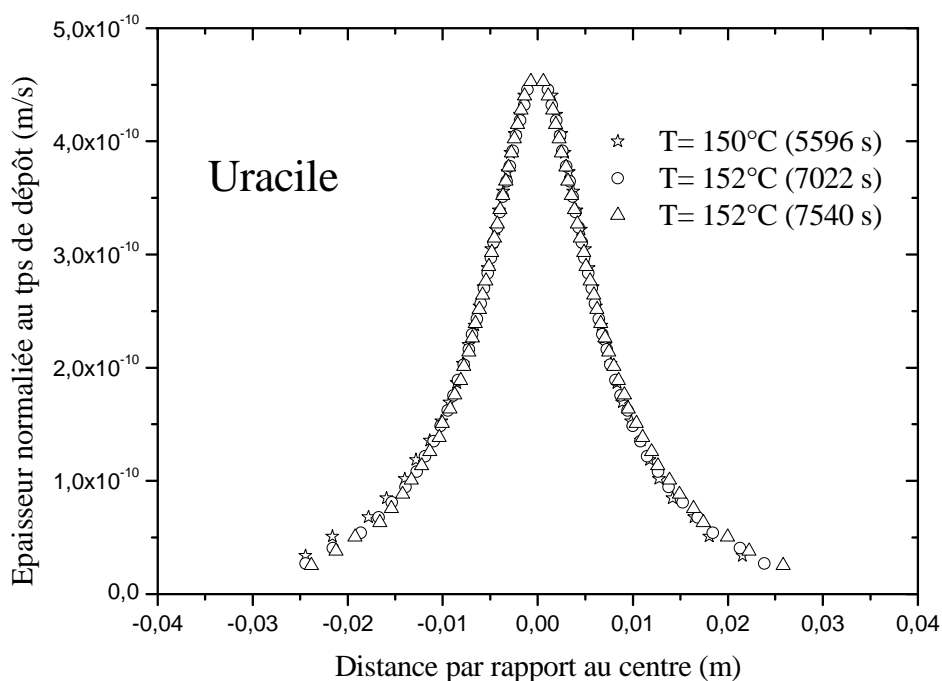


Figure 3-42 : Profil de dépôt à faible épaisseur normalisé par rapport au temps de dépôt en seconde : 5596 s, 7022 s et 7540 s pour l'uracile portée à 150°C, 152°C et 152°C respectivement.

La figure 3-42 représente l'épaisseur normalisée par rapport au temps de dépôt en fonction de la distance par rapport au centre des anneaux de couleur pour l'uracile à 150°C, 152°C et 152°C et pour un temps de dépôt de 5596 s, 7022 s et 7540 s respectivement. Les trois courbes montrent une vitesse de l'épaisseur de dépôt d'environ $4,5 \cdot 10^{-10}$ m/s. L'épaisseur

normalisée par rapport au temps de dépôt d'uracile à 150°C est de même niveau que les deux autres à température 152°C. Pour cela nous procédons à analyser les cas de températures voisines. Nous reportons dans la figure 3-43 l'épaisseur normalisée au temps de dépôt en fonction de la distance au centre du dépôt d'uracile pour des températures voisines à celle de 166°C.

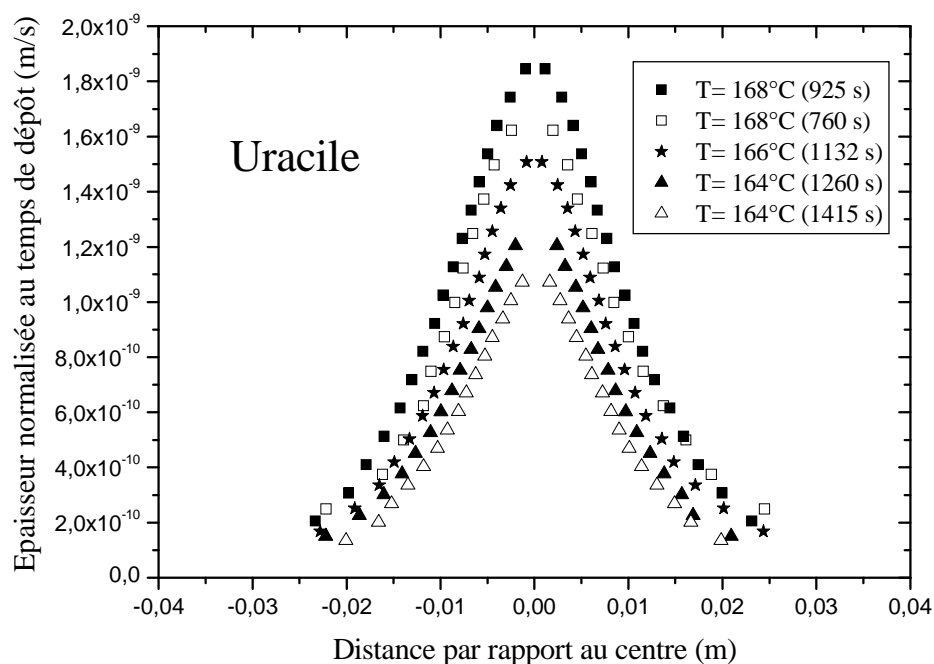


Figure 3-43 : Exemple de profil de dépôt à faible épaisseur normalisé par rapport au temps de dépôt (m/s) pour l'uracile à des températures voisines (°C).

L'épaisseur maximale pour les deux températures de 164°C (triangles pleins et creux) est plus basse que celle pour la température 166°C (étoiles), cette dernière étant à son tour plus basse que celle pour les deux températures de 168°C (carrés pleins et creux). Nous arrivons ainsi à observer l'évolution du profil d'épaisseur pour une différence de température de deux degrés même si on observe parfois un petit écart d'épaisseur pour deux mesures à une même température comme dans le cas de la température 164°C (triangles pleins et creux) et le cas de la température 168°C (carrés noirs et creux). Nous répétons les mesures plusieurs fois pour une température donnée et nous sélectionnons la courbe présentant la plus faible épaisseur maximale par unité de temps.

3.2.5.4 Résultats

3.2.5.4. a Dépôt à faible épaisseur des bases : uracile, adénine et cytosine

Le dépôt d'uracile à faible épaisseur a été l'objet d'une série d'expériences à des températures différentes et pour différents temps de dépôt. La figure 3-44 montre une série de courbes d'épaisseur normalisée au temps de dépôt en fonction de la distance par rapport au centre des anneaux pour des températures allant de 138°C jusqu'à 195°C, chacune des courbes étant divisée par son propre temps. Le nombre de points expérimentaux est différent d'une courbe à une autre selon le nombre d'anneaux de couleur formés. Le temps de dépôt est fixé en fonction de la température car en augmentant en température, l'évaporation concerne beaucoup plus de molécules et le dépôt à faible épaisseur tend à se former rapidement. Cependant, il arrive qu'en visant un nombre plus grand d'anneaux de couleur, comme dans le cas de la température 181°C (16 anneaux), on met plus de temps (742 s) que dans le cas de la température de 178°C (668 s) où on a cherché à former moins d'anneaux (9 anneaux).

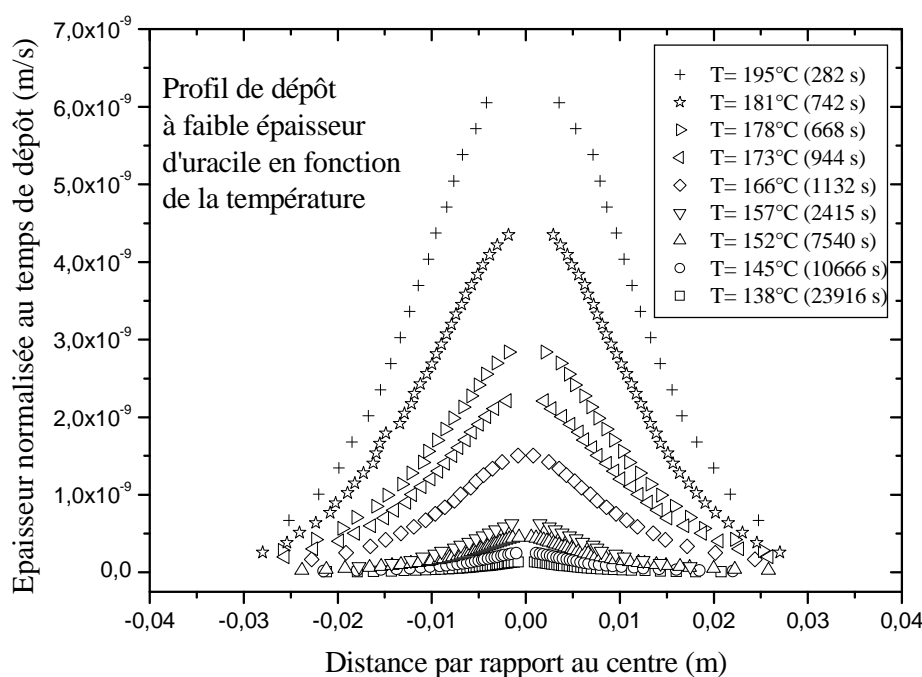


Figure 3-44 : Profil de dépôt à faible épaisseur d'uracile normalisé au temps de dépôt (m/s) en fonction de la température (°C).

Dans tous les cas, la normalisation par rapport au temps de dépôt montre une augmentation de la valeur absolue de l'épaisseur suivant un profil qui augmente également en largeur à mi-hauteur. Les courbes sont serrées vers les bords du dépôt et commencent à se disperser davantage en allant vers le centre. Les profils des basses températures $< 157^{\circ}\text{C}$ (symboles creux) semblent particulièrement entassés, avant qu'ils augmentent fortement à partir de 160°C . Ceci prévoit une évolution exponentielle en fonction de la température.

A fin de vérifier cette idée, on reporte dans la figure 3-45 l'évolution de l'épaisseur maximale de dépôt à faible épaisseur, c'est à dire celle de l'anneau le plus près du centre, en fonction de la température. Il en résulte une dépendance quasi-exponentielle en fonction de cette dernière.

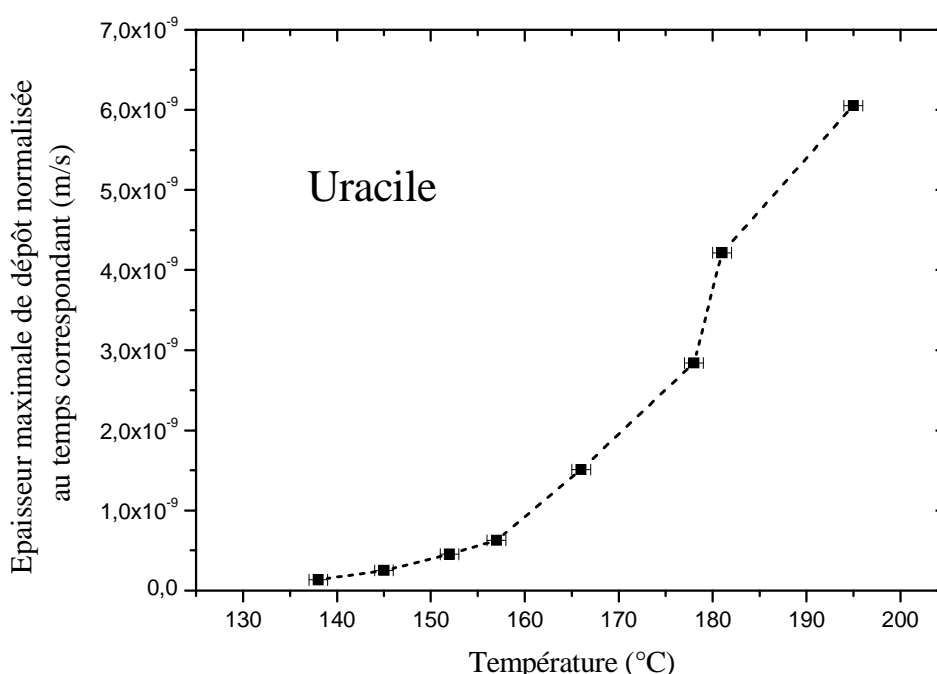


Figure 3-45 : Épaisseur maximale de dépôt d'uracile à faible épaisseur d'uracile (m/s) en fonction de la température ($^{\circ}\text{C}$).

Nous avons vu qu'il est possible de normaliser également par rapport à l'ordre maximal d'interférence k_{max} c'est à dire à l'épaisseur maximale de dépôt. Après normalisation au temps de dépôt nous normalisons ainsi, à l'épaisseur maximale pour ramener tout les profils à une même hauteur. Cette méthode permet de mieux comparer les profils d'épaisseur à différentes températures et de remonter ainsi, à la mesure optique de la distribution angulaire du jet gazeux. Cependant, elle ne permet pas de garder la notion de l'épaisseur

absolue de dépôt. La figure 3-46 présente les mêmes courbes que la figure 3-44 mais normalisée par rapport à l'épaisseur maximale. On observe que les profils s'élargissent légèrement avec la température. Nous verrons plus loin, qu'on ajustant ces points à des fonctions lorentziennes, on arrive à quantifier l'évolution de la largeur à mi-hauteur du profil en fonction de la température. Nous verrons également que ces profils, établis dans l'intervalle de températures du régime d'écoulement intermédiaire, seront représentés, dans le calcul de l'épaisseur de cible, par une seule fonction théorique correspondant au même régime d'écoulement.

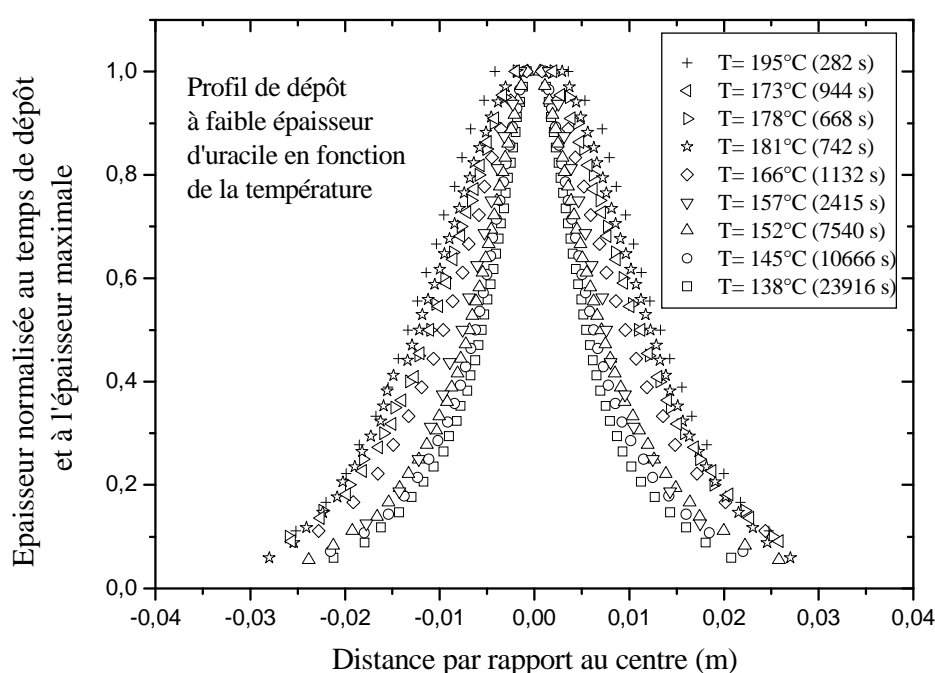


Figure 3-46 : Profil de dépôt à faible épaisseur d'uracile normalisé au temps de dépôt et à l'épaisseur maximale en fonction de la température.

L'étude de dépôt d'adénine à faible épaisseur a été également l'objet de plusieurs expériences. Les anneaux de couleurs observés pour cette base ont montré le même ordre consécutif des couleurs identifiés que celui de l'uracile. Cela prévoit un même comportement qualitatif du profil de l'épaisseur de dépôt en fonction de la température.

Afin d'analyser quantitativement ce dépôt, nous reportons à la figure 3-47 l'épaisseur de ce dernier mesurée à différentes températures, normalisée au temps de dépôt et à l'épaisseur maximale, en fonction de la distance par rapport au centre des anneaux. Nous

observons que le temps de dépôt décroît également avec la température et que les profils expriment un très faible élargissement avec cette dernière. Nous verrons plus loin que ces profils, établis dans l'intervalle de températures du régime d'écoulement intermédiaire, seront représentés, dans le calcul de l'épaisseur de cible, par une seule fonction théorique correspondant au même régime d'écoulement.

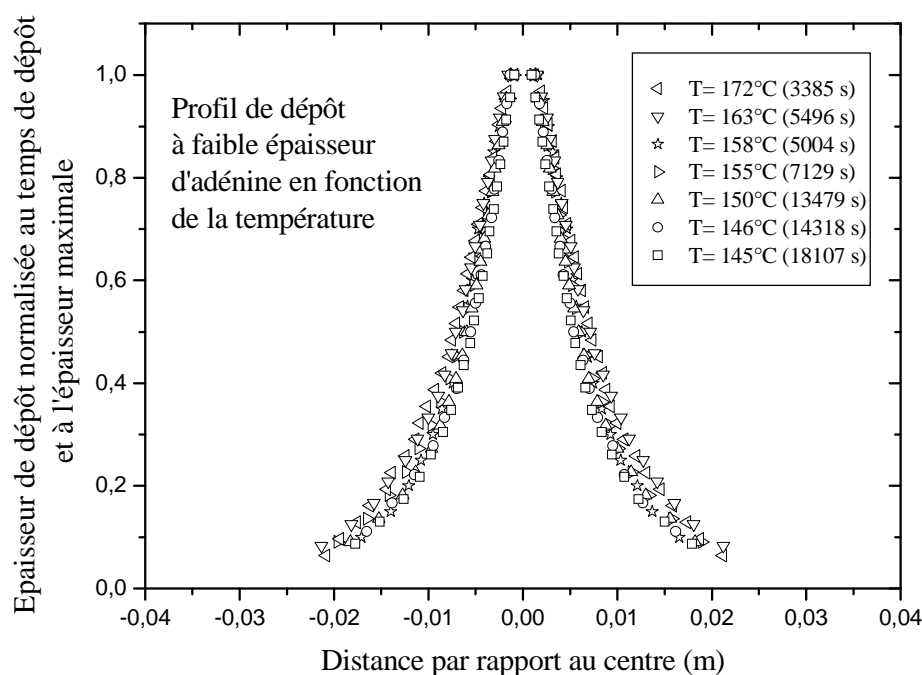


Figure 3-47 : Profil de dépôt à faible épaisseur d'adénine normalisé au temps de dépôt (m/s) et à l'épaisseur maximale en fonction de la température (°C).

La cytosine est la base qui possède le taux de dépôt de masse le plus faible (voir figure 3-25), par conséquent, elle dépose moins sur la plaque de dépôt par rapport aux autres bases. Cependant, son dépôt à faible épaisseur génère les mêmes anneaux de couleur consécutifs autour du centre de dépôt. La figure 3-48 présente également une très légère augmentation des paramètres du profil d'épaisseur de dépôt en fonction de la température.

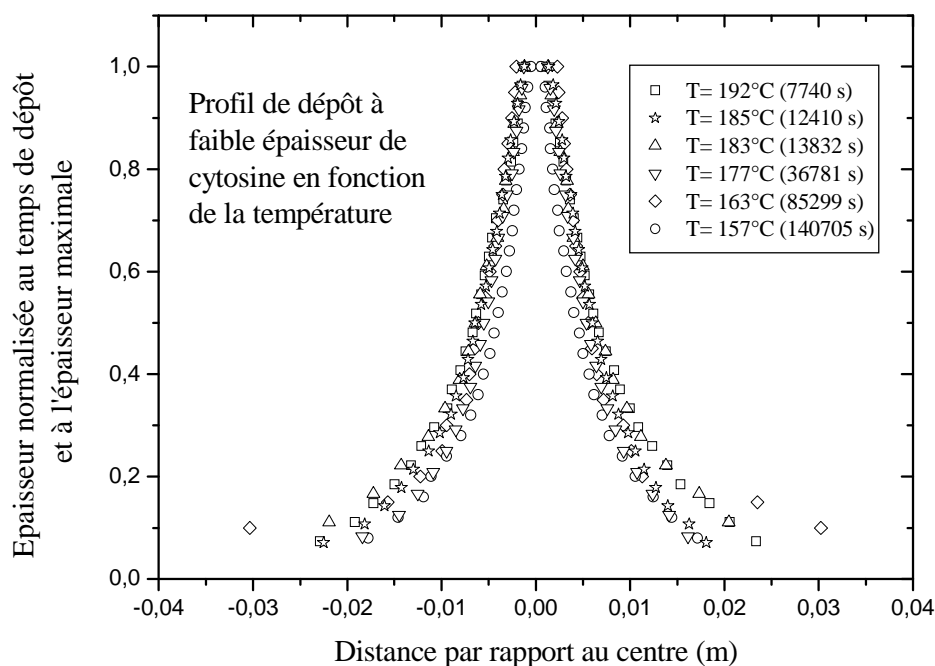


Figure 3-48 : Profil de dépôt à faible épaisseur de cytosine normalisé au temps de dépôt (m/s) et à l'épaisseur maximale en fonction de la température (°C).

3.2.5.4. b Dépôt à faible épaisseur de thymine

Le dépôt à faible épaisseur dans le cas de la thymine est relativement particulier. Après la formation de trois anneaux au maximum, la région centrale commence à blanchir couvrant donc les anneaux centraux (figure 3-49). Cela pourrait s'expliquer par le fait que le taux de dépôt de masse de la thymine est le plus grand de celui pour les trois autres bases. Or, même pour des températures très basses c'est toujours le cas. Il s'agit d'une structure d'arrangement de molécules déposées qui génère une réflexion de couleur blanche. Le faible nombre d'anneaux de couleur entraîne un faible nombre de points décrivant l'épaisseur normalisée au temps de dépôt en fonction de la température.

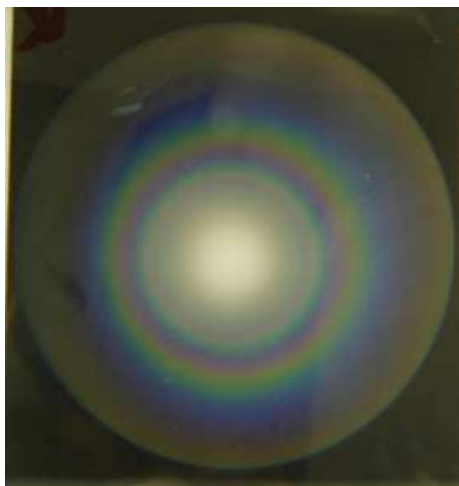


Figure 3-49 : Photo numérisée d'un dépôt à faible épaisseur de thymine (119°C) montrant un blanchiment précoce dans la région centrale autour de laquelle on ne distingue que trois anneaux de couleur (trois ordres d'interférence).

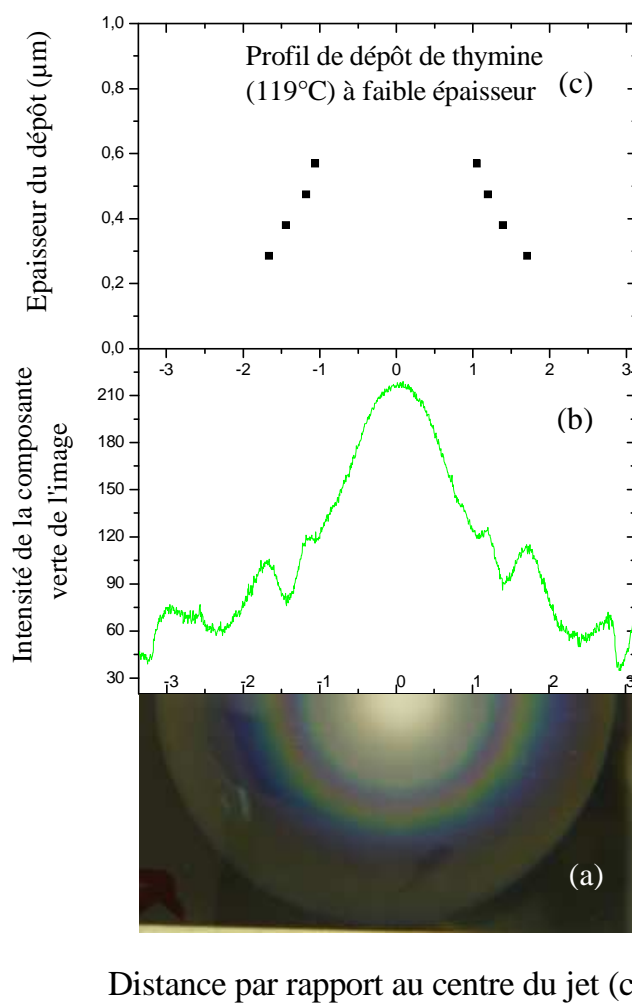


Figure 3-50 : Analyse de dépôt à faible épaisseur de thymine à une température 119°C et pour un temps de 21293 s.

L'analyse de la photo de la figure 3-49 est plus difficile que celle des dépôts des autres bases. A part le nombre limité des anneaux de couleur, ces derniers sont moins intense que d'habitude en raison d'un contraste dégradé par l'éclaircissement de la couleur blanche plus ou moins étendue. Ce qui fait que les minimas et les maxima de la courbe reportant l'intensité de la composante verte le long d'une ligne verticale passant par le centre des anneaux sont moins accentués. La figure 3-50 montre l'analyse de couleur correspondante (b) ainsi que les points d'épaisseur normalisés au temps de dépôt (c), ces derniers n'étant que quatre points de part et d'autre du centre représentant deux maximums et deux minimums.

3.2.5.4. c Distribution des molécules déposées

Les points expérimentaux de la figure 3-51 reportant l'épaisseur normalisée seulement au temps de dépôt en fonction de la distance par rapport au centre des anneaux pour l'uracile portée à 173°C, représente un profil typique de la distribution des molécules déposées sur la plaque de dépôt indiquant une densité de dépôt de molécules maximale dans la région centrale avec une tendance de décroître en allant vers les bords de la plaque.

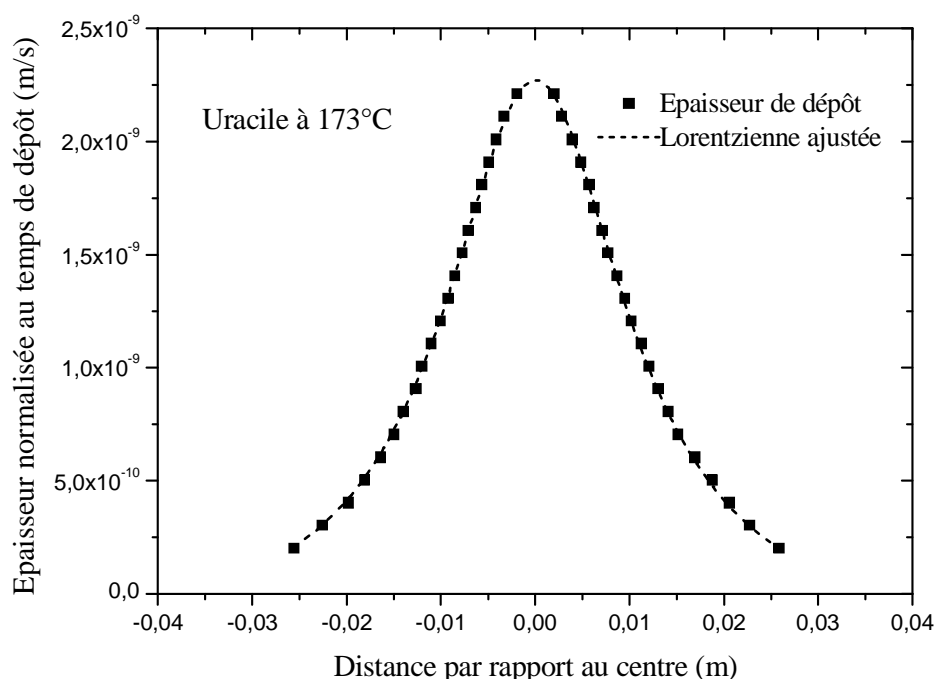


Figure 3-51 : Profil de dépôt à faible épaisseur d'uracile (173°C) normalisé au temps de dépôt (m/s). Les points expérimentaux sont ajustés à l'allure d'une distribution lorentzienne (courbe pointillée).

Les points d'épaisseur symétriques de part et d'autre du centre ont une même épaisseur puisqu'ils correspondent au même anneau de couleur et par suite au même ordre d'interférence.

L'allure présentée par ces points expérimentaux varie significativement en fonction de la température pour les quatre bases concernées, elle peut être ajustée à une forme lorentzienne (OriginLab 7.1). La fonction lorentzienne est reportée sur la même figure 3-51 (courbe en pointillées). Son équation est :

$$y = y_0 + \frac{2A}{\pi} \frac{w}{4(x - x_0)^2 + w^2} \quad \text{Eq. 3-46}$$

avec :

y_0 : offset par rapport à l'origine

w : largeur à mi-hauteur

x_0 : centre du pic

A : Aire totale sous l'enveloppe de la fonction

Suite au petit changement du profil de l'épaisseur en fonction de la température, les paramètres de l'équation de la lorentzienne varient également avec cette dernière. La figure suivante (figure 3-52) reporte la largeur à mi-hauteur de la fonction lorentzienne ajustée aux points expérimentaux en fonction de la température pour l'ensemble des manipulations effectuées sur les trois bases.

Les points reportés pour l'uracile (triangles), l'adénine (cercles) et la cytosine (triangles inversés) présentent une dépendance linéaire croissante en fonction de la température de pentes très proches avec la tendance à se rejoindre pour les basses températures. Au fur et à mesure que la température augmente, les profils s'élargissent davantage et la distribution des molécules déposées tend à s'aplatir.

Les points de l'adénine sont situés légèrement en bas de ceux de l'uracile indiquant que le profil de l'adénine est comparable à celui de l'uracile en fonction de la distance par rapport au centre de dépôt. La largeur à mi-hauteur de la fonction lorentzienne est la plus petite pour la cytosine. Cela traduit le même comportement de l'épaisseur maximale absolue normalisée au temps de dépôt.

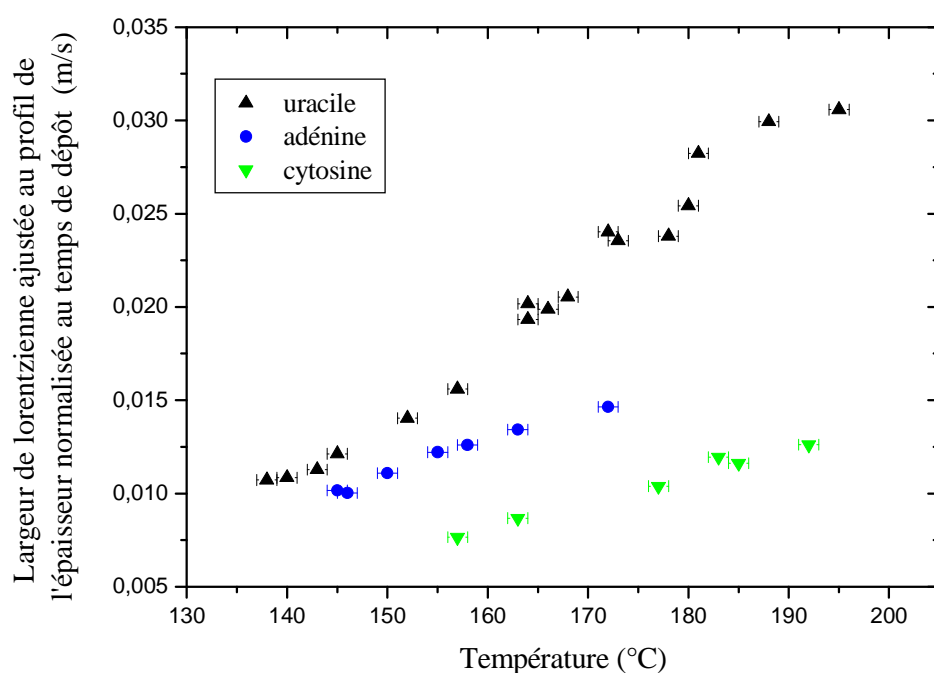


Figure 3-52 : Largeur à mi-hauteur de la fonction lorentzienne ajustée à l'épaisseur normalisée au temps de dépôt en fonction de la température pour les trois bases : uracile (triangles), adénine (cercles) et cytosine (triangles inversés).

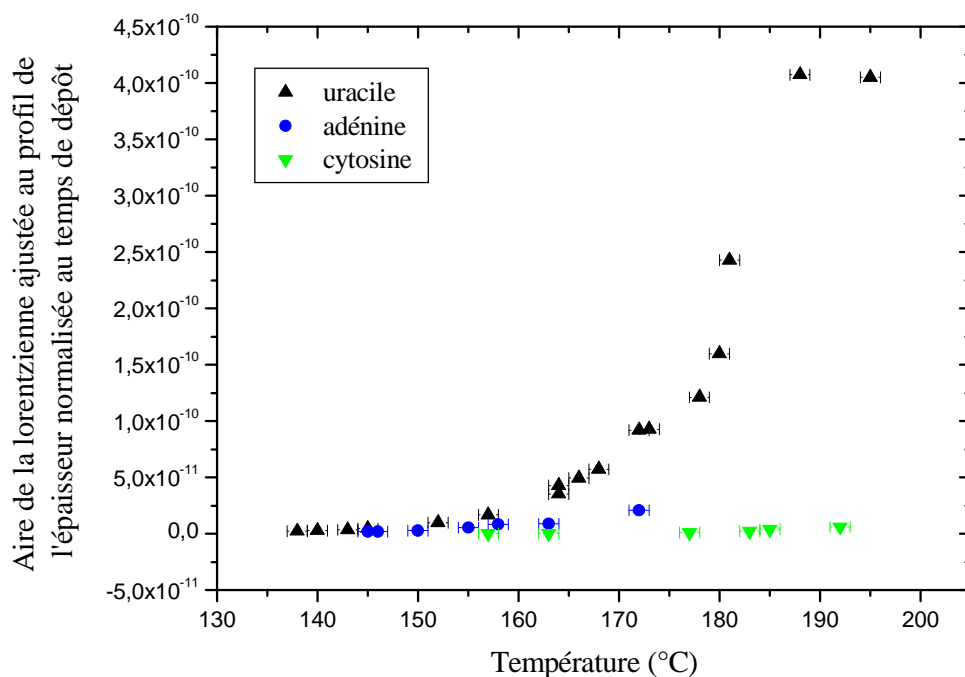


Figure 3-53 : Aire de la lorentzienne ajustée à l'épaisseur normalisée au temps de dépôt en fonction de la température (échelle linéaire) pour les trois bases : uracile (triangles), adénine (cercles) et cytosine (triangles inversés).

L'autre paramètre de la fonction lorentzienne ajustée qui dépend de la température et de la base étudiée est l'aire total limité par l'enveloppe de la fonction. Ce paramètre représente l'intégrale de la matière déposée sous cette enveloppe. Il reporte le résultat des trois bases uracile, cytosine et adénine en échelle linéaire (figure 3-53) où les points présentent une allure exponentielle et en échelle logarithmique (figure 3-54) où les mêmes points présentent une dépendance linéaire de la température. Dans les deux figures, la valeur de l'aire pour une même température est la plus petite pour la cytosine, en plus, le placement des points de chaque base par rapport aux deux autres, tout en respectant l'allure exponentielle, est en parfaite cohérence avec le résultat des figures 3-24 et 3-25.

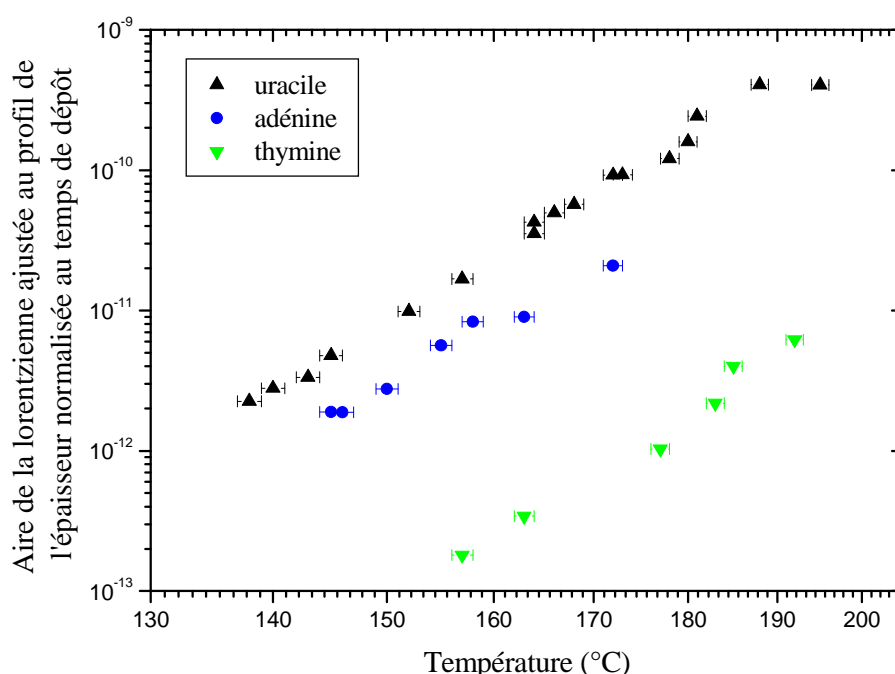


Figure 3-54 : Aire de la lorentzienne ajustée à l'épaisseur normalisée au temps de dépôt en fonction de la température (échelle logarithmique) pour les trois bases : uracile (triangles), adénine (cercles) et cytosine (triangles inversés).

3.2.5.4. d Mesure optique de la masse volumique de dépôt

Nous avons vu qu'à partir de l'équation 4-18 , nous pouvons remonter à calculer la masse volumique de dépôt dans le cas de chaque base et pour différentes températures. Il

s'agit d'intégrer l'épaisseur absolue normalisée au temps de dépôt sur la surface de la plaque. La fonction de l'épaisseur utilisée dans ce calcul est la fonction lorentzienne ajustée aux points expérimentaux.

La figure 3-55 reporte les points de la masse volumique de dépôt de l'uracile en fonction de la température. On observe que les points présentent une décroissance allant de 1700 kg/m^3 pour les basses températures à 700 kg/m^3 pour les hautes températures.

La figure 3-56 montre le résultat sur l'adénine. La masse volumique dans le cas de cette base présente, en fonction de la température, une stabilité autour de la valeur 900 kg/m^3 .

Les points de la cytosine sont présentés dans la figure 3-57 où ils présentent une fluctuation autour de la valeur 1266 kg/m^3 .

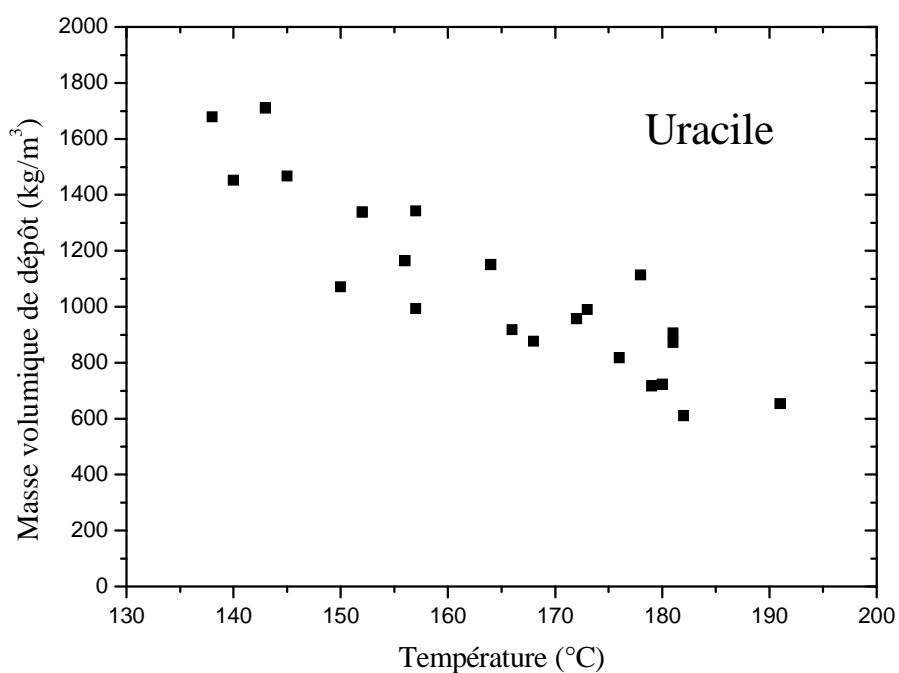


Figure 3-55 : Masse volumique de dépôt d'uracile en fonction de la température.

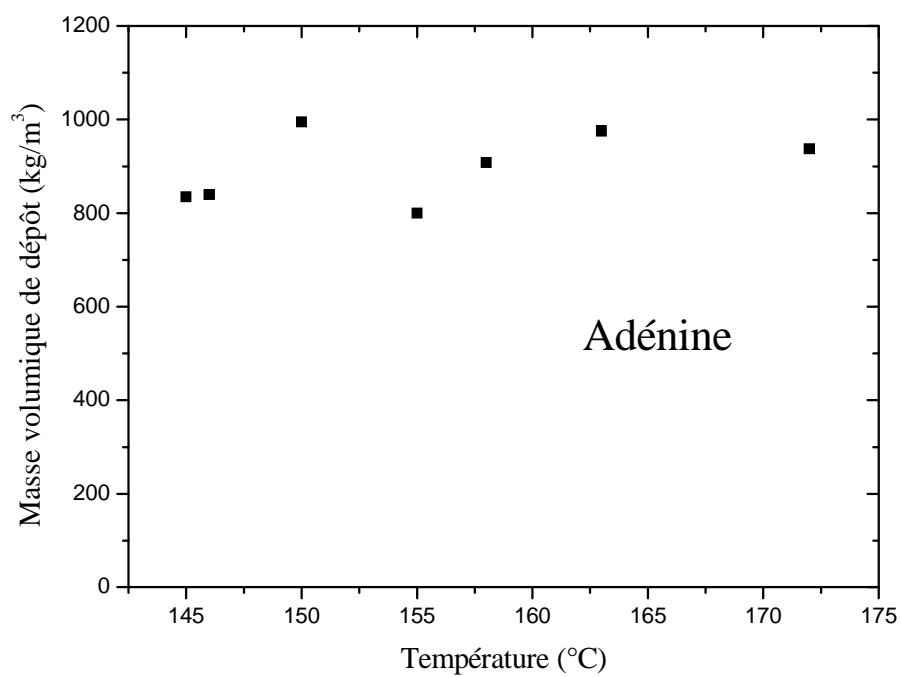


Figure 3-56 : Masse volumique de dépôt d'adénine en fonction de la température.

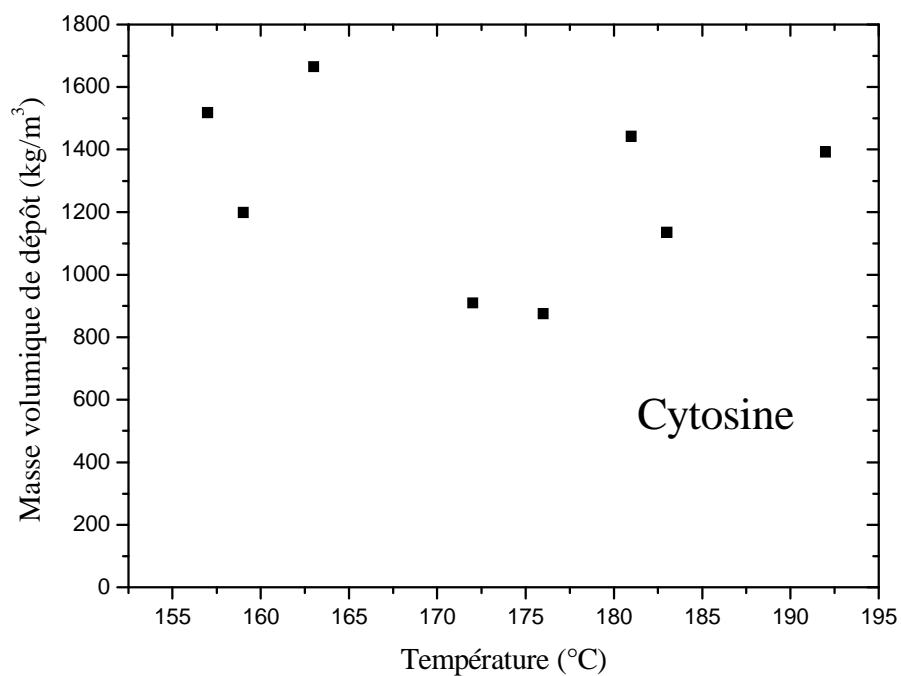


Figure 3-57 : Masse volumique de dépôt de cytosine en fonction de la température.

3.2.6 Comparaison des distributions d'épaisseur mesurées avec celles calculées à partir de la distribution angulaire du jet de régime intermédiaire

Ce paragraphe est consacré à la comparaison du profil de l'épaisseur de dépôt mesurée optiquement au niveau de la plaque de dépôt avec le profil calculé, au niveau de la plaque de dépôt, à partir de la distribution angulaire théorique du jet.

3.2.6.1 Profil théorique du dépôt de molécules sur la plaque de dépôt

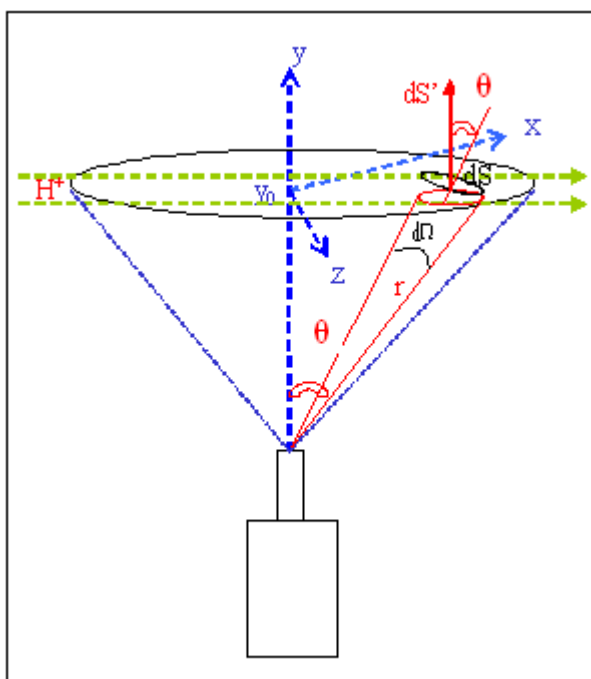


Figure 3-58 : Schéma descriptif de différentes grandeurs caractérisant le dépôt.

Le vecteur densité de courant traversant la surface dS (figure 3-58) est donné par l'expression suivante :

$$\vec{j}(r, \theta, \varphi) = \frac{d^2 N}{dS dt} \frac{\vec{r}}{r}$$

Eq. 3-47

$$= n(r, \theta, \varphi) \vec{v}$$

où $dS = r^2 d\Omega$, $n(r, \theta, \varphi)$ est la densité de molécules par unité de volume dans le jet et \vec{v} est le vecteur vitesse des molécules.

A la surface du dépôt, l'élément de surface dS' est la projection de celui de l'espace dS , il vaut $dS' = dS \cos \theta$. Le nombre de molécules déposées sur dS' entre l'instant t et $t + \Delta t$ est :

$$dN_d(\theta) = \Delta t j dS \cos \theta$$

Eq. 3-48

$$\frac{dN_d(\theta)}{dS} = \Delta t \frac{d^2 N}{dS dt} \cos \theta$$

En remplaçant j par sa valeur et en passant en coordonnées cartésiennes, le profil est ainsi déterminé dans la direction x du faisceau de protons selon l'expression de $\frac{d^2 N}{d\Omega dt}$ dans l'équation suivante :

$$\frac{dN_d(x)}{dS} = \frac{\Delta t}{r^2} \frac{d^2 N}{d\Omega dt} \frac{y_0}{\sqrt{x^2 + y_0^2}}$$

Eq. 3-49

où y_0 est la distance verticale qui sépare le capillaire de la plaque de dépôt et $r^2 = x^2 + y_0^2 + z^2$.

Nous avons pour l'expression de $\frac{d^2 N}{d\Omega dt}$ dans l'équation 3-49 la fonction donnée par les équations 3-26 et 3-27 dont nous rappelons l'expression ci-dessous :

$$\frac{d^2 N}{d\Omega dt} = \frac{d^2 N}{d\Omega dt}(0) \cos \theta^{\frac{3}{2}} f(u) \quad \text{pour } \theta \leq \theta_0$$

Eq. 3-26

$$\frac{d^2N}{d\Omega dt} = \frac{d^2N}{d\Omega dt}(0) \cos\theta^{\frac{3}{2}} f(\tau) \quad \text{pour } \theta \geq \theta_0 \quad \text{Eq. 3-27}$$

$f(u)$ et $f(\tau)$ étant des fonctions corrigeant la distribution simplifiée.

Dans les discussions qui vont suivre, nous conviendrons de noter $F0(\theta)$ l'expression simplifiée de la distribution angulaire avec ($F0(\theta) = \cos\theta^{3/2}$) et $F0C(\theta)$ l'expression de la distribution angulaire corrigée par les fonctions d'erreur.

Notons que la fonction $F0C$ dépend des caractéristiques géométriques du capillaire et du paramètre L_{eff} . Ce paramètre s'exprime en fonction de la température et de la pression de la vapeur mais aussi en fonction du diamètre apparent des molécules.

Par ailleurs, il faut rappeler que le capillaire, de diamètre 1 mm, est situé à une distance de 26 mm de la surface du dépôt. Les dimensions du capillaire peuvent être négligées et on peut considérer l'orifice du capillaire en tant que source ponctuelle pour décrire les profils optiques. Cependant, ceci est moins clair pour le croisement faisceau/jet (distance = 1 mm) aussi nous avons effectué les calculs en prenant en compte la dimension de l'orifice.

Pour prendre en compte la dimension de l'orifice du capillaire, on peut établir une convolution par rapport à la section du capillaire, les fonctions $F0$ et $F0C$ étant exprimées en coordonnées cartésiennes. Les axes de ce plan sont x dans la direction du faisceau de protons et z dans la direction perpendiculaire, la distance à l'orifice du capillaire étant repérée par y .

Nous obtenons alors deux nouvelles expressions pour la distribution angulaire notées $IF0$ et $IF0C$, correspondant à la convolution sur l'orifice du capillaire à partir de la distribution simplifiée $F0$ et à partir de la fonction corrigée $F0C$ respectivement.

$$IF0(x, y, z) = C_i \int_{-\frac{d}{2}}^{\frac{d}{2}} \int_{-\frac{d}{2}}^{\frac{d}{2}} F0(x - x', y, z - z') \frac{dx' dz'}{S'} \quad \text{Eq. 3-50}$$

Et

$$IF0C(x, y, z) = C'_i \int_{-\frac{d}{2}}^{\frac{d}{2}} \int_{-\frac{d}{2}}^{\frac{d}{2}} F0C(x - x', y, z - z') \frac{dx' dz'}{S'} \quad \text{Eq. 3-51}$$

où x' et z' sont les coordonnées d'un élément de surface dans la section du capillaire et $S' = \pi \left(\frac{d^2}{4} \right)$ est la surface totale de la section du capillaire. Les constantes C_i et C_i' permettent la normalisation à 1 au maximum de la distribution.

3.2.6.2 Comparaison entre le profil d'épaisseur mesuré optique et les différentes expressions théoriques

Dans les figures présentées dans ce paragraphe, nous comparons le profil d'épaisseur mesuré optiquement pour l'uracile (figure 3-59), la cytosine (figure 3-60) et l'adénine (figure 3-61) à différentes températures avec les profils calculés théoriques avec les expressions F0, IF0, F0C et IF0C.

La fonction F0, fonction qui ne dépend pas de la température, donne un profil d'épaisseur toujours plus large que celui obtenu expérimentalement : ceci est observé pour toutes les températures étudiées et pour chacune des trois bases. La largeur à mi-hauteur de la courbe théorique peut être jusqu'à trois fois trop large pour les températures les plus basses considérées ici.

Par ailleurs nous notons que la distribution calculée avec F0 et celle calculée avec IF0 sont identiques. C'est ce que nous attendions compte-tenu de la distance de la plaque de dépôt par rapport à l'extrémité du capillaire.

La fonction F0C dépend de la température et les profils théoriques sont présentés pour différentes valeurs de T pour comparer aux profils expérimentaux. Nous observons que les profils calculés avec F0C sont moins larges et en bon accord avec les profils expérimentaux. Il faut souligner que la dépendance en température de la fonction F0C est liée à la valeur de L_{eff} .

$$L_{eff} = (2 \cdot \lambda_0 \cdot L)^{\frac{1}{2}} \quad \text{Eq. 3-52}$$

où le libre parcours moyen λ_0 dépend de T/P et du diamètre apparent des molécules évaporées δ suivant l'équation 3-23

Le paramètre L_{eff} est représenté dans la figure 3-62 pour différentes valeurs de T/P et différentes valeurs du diamètre apparent des molécules. En effet, l'accord entre distributions calculées et profils mesurés, dans le domaine de températures que nous utilisons pour les mesures de sections efficaces, est obtenu pour une valeur de δ égale à 1,5 nm. Les premiers calculs réalisés pour $\delta = 0.6$ nm donnaient des profils théoriques avec une largeur trop faible. Les profils calculés avec la fonction F0C à la température 166°C pour différentes valeurs de δ sont présentées dans la figure 3-63.

Enfin, comme attendu, les profils calculés avec F0C et IF0C sont identiques.

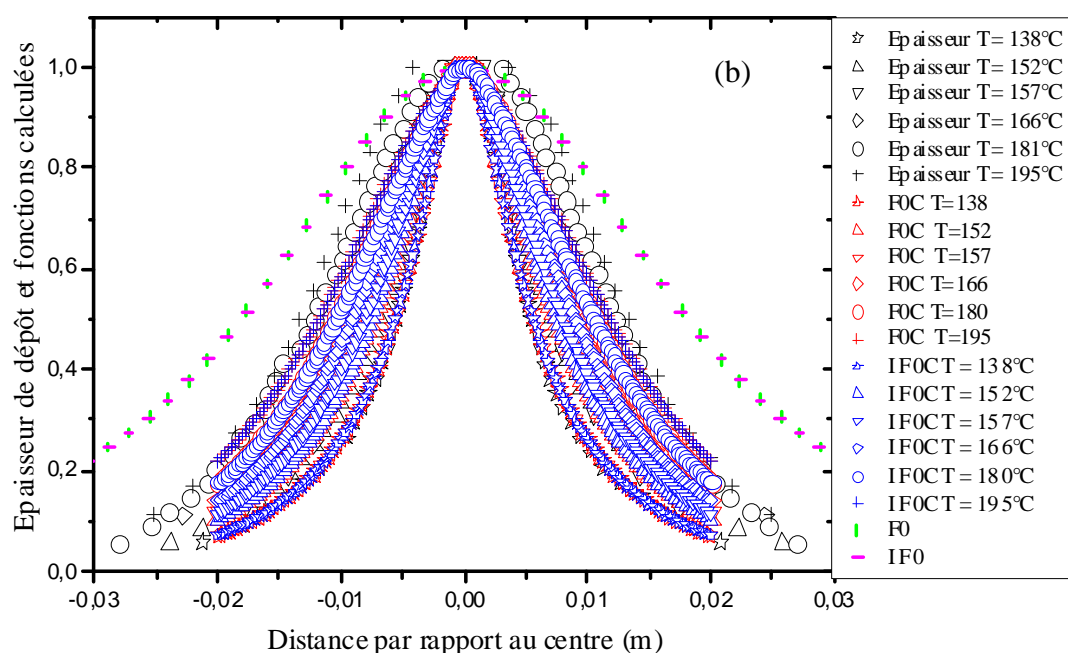
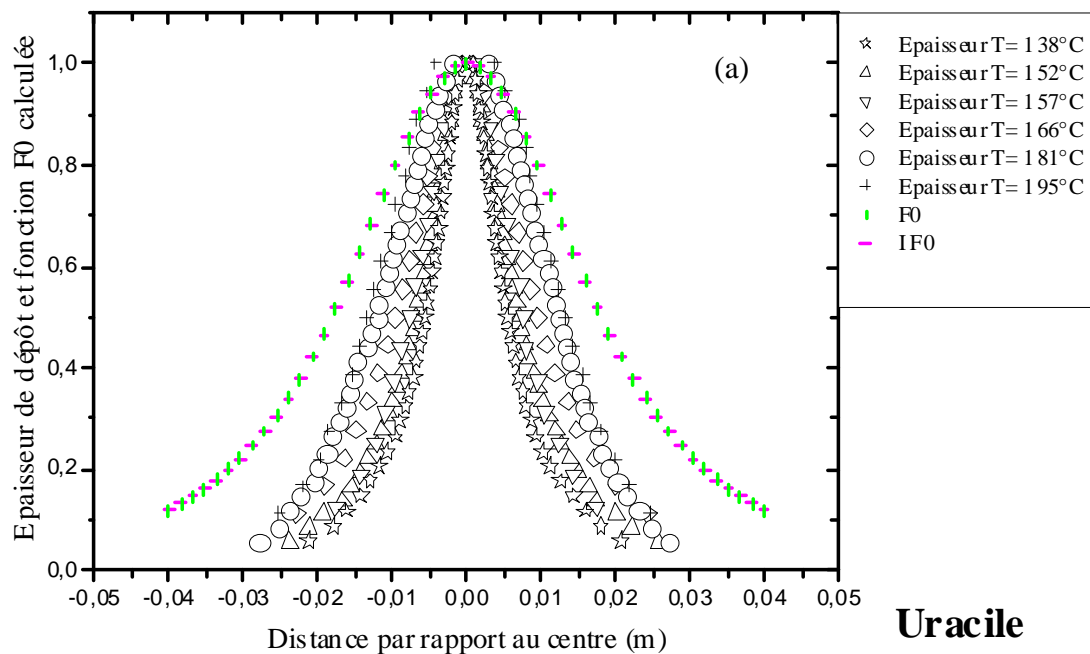


Figure 3-59 : Comparaison des valeurs calculées à partir des fonctions F0, IF0 (a), F0C et IF0C (b) avec les valeurs de l'épaisseur de dépôt à la hauteur $y = 26$ mm pour différentes températures d'évaporation de l'uracile. Le diamètre apparent de la molécule est choisi égal à $\delta = 1,5$ nm.

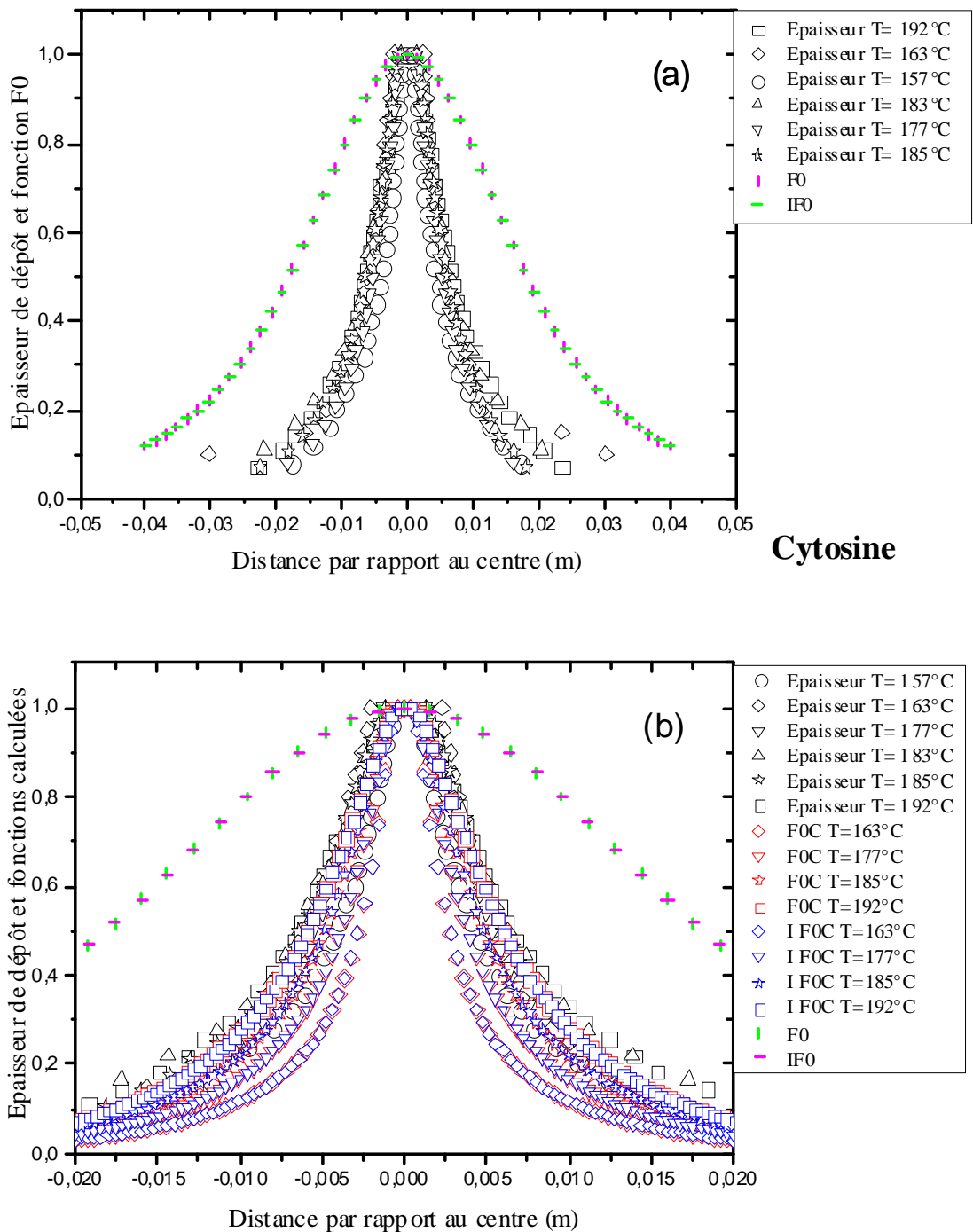


Figure 3-60 : Comparaison des valeurs calculées à partir des fonctions F0, IF0 (a), F0C et IF0C (b) avec les valeurs de l'épaisseur de dépôt à la hauteur $y = 26$ mm pour différentes températures d'évaporation de la cytosine. Le diamètre apparent de la molécule est choisi égal à $\delta = 1,5$ nm.

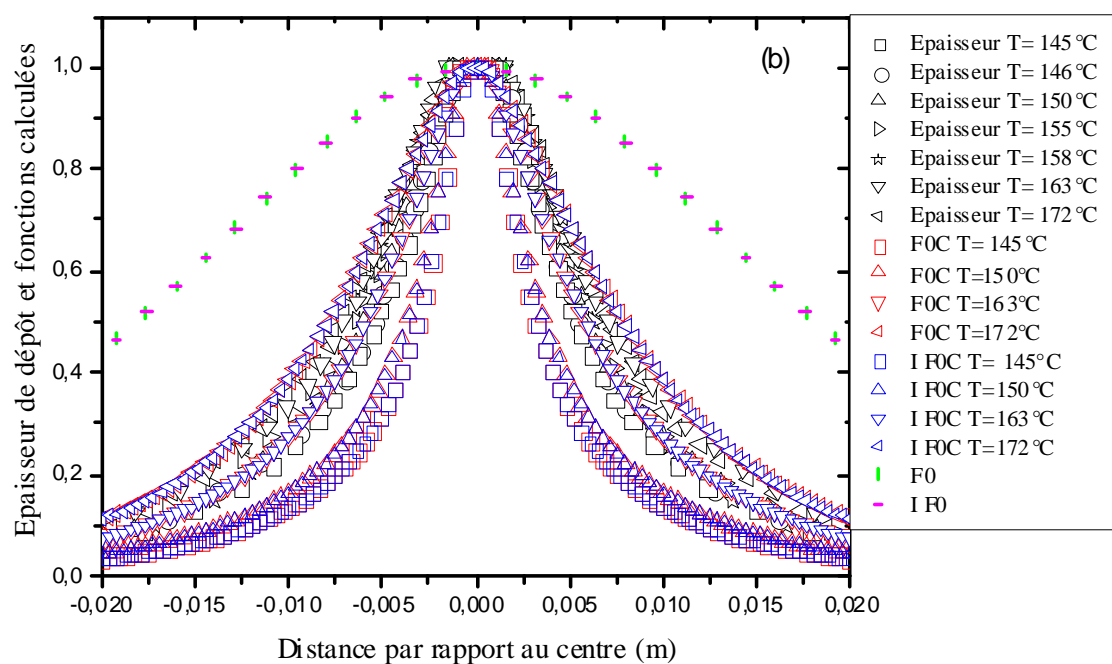
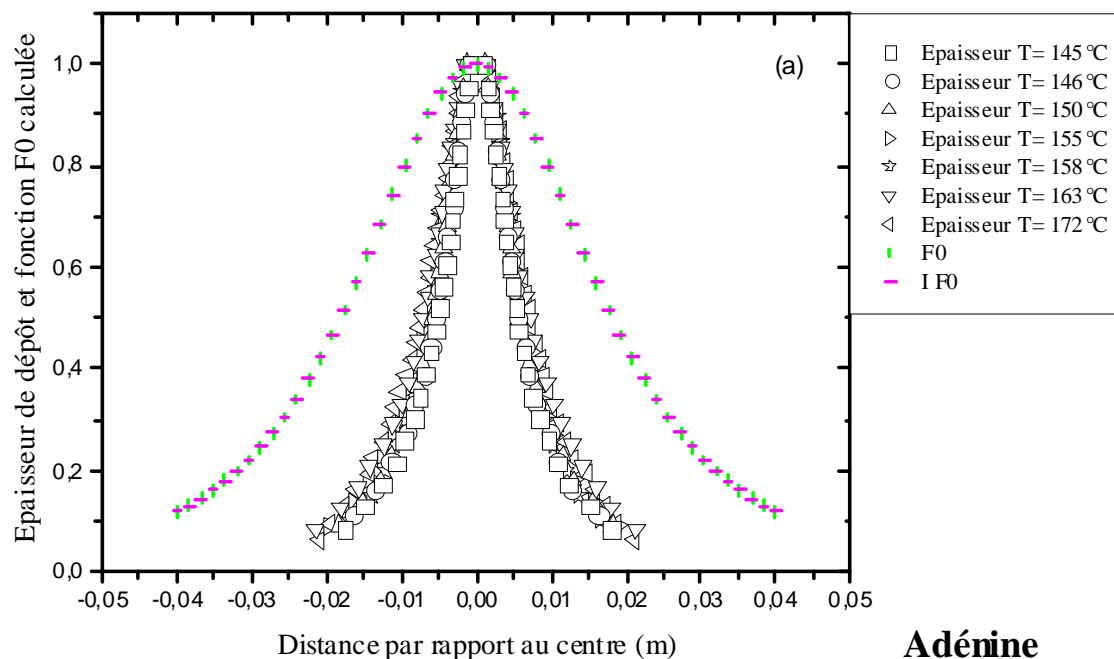


Figure 3-61 : Comparaison des valeurs calculées à partir des fonctions F0, IF0 (a), F0C et IF0C (b) avec les valeurs de l'épaisseur de dépôt à la hauteur $y = 26$ mm pour différentes températures d'évaporation de l'adénine. Le diamètre apparent de la molécule est choisi égal à $\delta = 1,5$ nm.

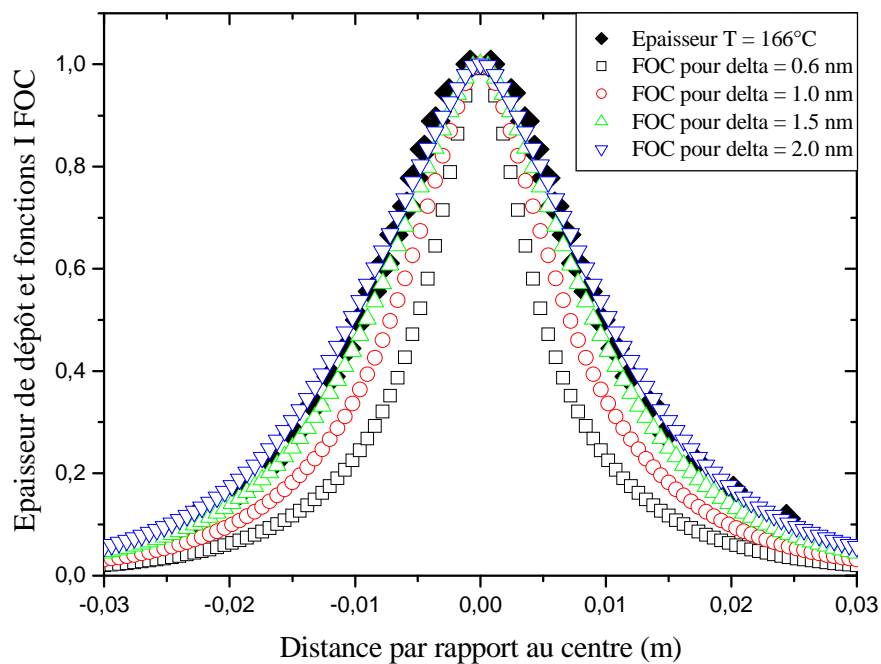


Figure 3-62 : Profils calculés avec la fonction IFOC à la température 166°C pour différentes valeurs de delta (δ), diamètre apparent de la molécule. Pour comparaison, on reporte aussi le profil de l'épaisseur de dépôt obtenu avec l'uracile pour une température de 166°C.

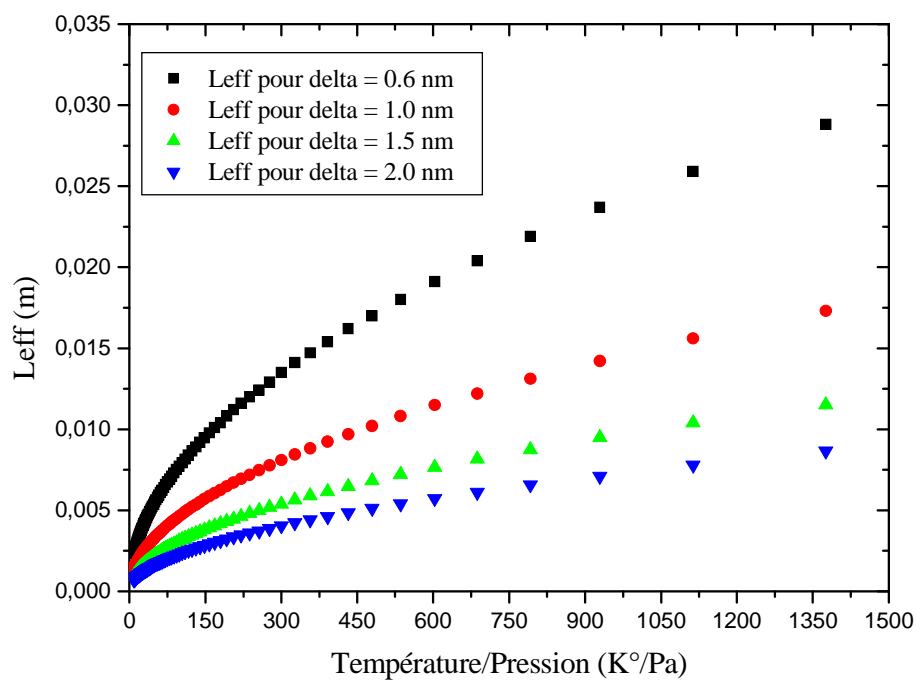


Figure 3-63 : Longueur effective du capillaire en fonction du rapport de la température à la pression pour différentes valeurs du diamètre apparent delta (δ).

Pour conclure, nous obtenons un bon accord entre profils d'épaisseur mesurés et profils calculés avec les fonctions F0C et IF0C dans le domaine de températures utilisé pour les mesures de sections efficaces en utilisant un diamètre apparent de 1,5 nm et cela pour les trois bases pour lesquelles les profils ont été mesurés.

3.3 Mesures de sections efficaces absolues

3.3.1 Principe de mesure de la section efficace

Deux changements de charge ont la possibilité d'avoir lieu suite à la collision entre les protons incidents et le jet de molécules de vapeur. Il s'agit de la simple et de la double capture électronique pour lesquelles le proton incident devient respectivement un atome d'hydrogène neutre ou bien chargé négativement. D'une manière générale, pour un état de charge A du faisceau incident deux états B et C sont possibles après la collision. L'évolution des états B et C a été étudiée par S.K. Allison [79].

Ayant un état de charge A, le faisceau incident traverse une cible d'épaisseur X exprimée en nombre de molécules par unité de surface (figure 3-64). Dans le cadre d'un régime de collision unique et pour une épaisseur élémentaire dx, l'intensité du faisceau incident $N_A(x)$ est atténué de $dN_A(x)$ suivant l'équation différentielle suivante :

$$\frac{dN_A(x)}{dx} = -(\sigma_{AB} + \sigma_{AC}).N_A(x) \quad \text{Eq. 3-53}$$

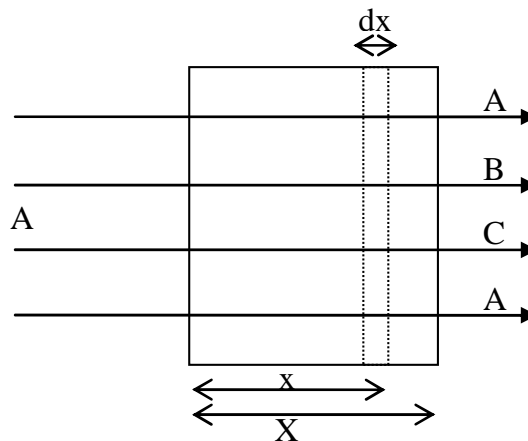


Figure 3-64 : Changement de l'état de charge d'un faisceau incident suite à la collision avec une cible gazeuse.

Dans le même régime de collision unique, les entités B et C sont produites suivant les équations différentielles suivantes :

$$\frac{dN_B(x)}{dx} = \sigma_{AB} \cdot N_A(x) \quad \text{Eq. 3-54}$$

$$\frac{dN_C(x)}{dx} = \sigma_{AC} \cdot N_A(x) \quad \text{Eq. 3-55}$$

La résolution de ces deux équations différentielles génère les nombres des entités B et C représentés respectivement par les équations suivantes :

$$N_B(X) - N_B(0) = N_{Ainc} \frac{\sigma_{AB}}{\sigma_{AB} + \sigma_{AC}} (1 - e^{-(\sigma_{AB} + \sigma_{AC})X}) \quad \text{Eq. 3-56}$$

$$N_C(X) - N_C(0) = N_{Ainc} \frac{\sigma_{AC}}{\sigma_{AB} + \sigma_{AC}} (1 - e^{-(\sigma_{AB} + \sigma_{AC})X}) \quad \text{Eq. 3-57}$$

N_{Ainc} étant le nombre d'entités incidentes, $N_B(0)$ et $N_C(0)$ correspondent aux nombres d'entités B et C respectivement produits sans la présence du jet gazeux dans le vide résiduel de la voie. Dans le cadre du régime de collision unique et pour une épaisseur de cible très faible $(\sigma_{AB} + \sigma_{AC})X \ll 1$, les deux équations précédentes deviennent alors :

$$\frac{N_B(X) - N_B(0)}{N_{Ainc}} = \sigma_{AB} \cdot X \quad \text{Eq. 3-58}$$

$$\frac{N_C(X) - N_C(0)}{N_{Ainc}} = \sigma_{AC} \cdot X \quad \text{Eq. 3-59}$$

Dans le cas général d'un faisceau incident de protons traversant l'épaisseur X d'une cible, le nombre d'atomes d'hydrogène produits est exprimé par :

$$N_H(X) - N_H(0) = N_{Hinc} \frac{\sigma_{10}}{\sigma_{10} + \sigma_{1\bar{1}}} (1 - e^{-(\sigma_{10} + \sigma_{1\bar{1}})X}) \quad \text{Eq. 3-60}$$

σ_{01} et σ_{11} sont les sections efficaces de capture électronique et de double capture électronique respectivement.

Cependant, la section efficace de double capture électronique est très faible devant celle de simple capture électronique, l'équation précédente devient :

$$\frac{N_H(X) - N_H(0)}{N_{H_{inc}^+}} = 1 - e^{-\sigma_{10}X} \quad \text{Eq. 3-61}$$

On négligera dans la suite la contribution de la double capture électronique de sorte que la section efficace de capture électronique serait uniquement basée sur celle de simple capture électronique.

On en déduit le calcul de la section efficace de capture électronique dans le cas de collision unique:

$$\sigma_{10} = \frac{-\ln\left(\frac{N_H(X) - N_H(0)}{N_{H_{inc}^+}}\right)}{X} \quad \text{Eq. 3-62}$$

Le numérateur de l'équation 3-62 n'est que le taux de production d'atomes neutres mesuré auparavant pour plusieurs températures fixées. Nous noterons ce facteur TN.

L'épaisseur de cible traversée par le faisceau peut s'écrire :

$$X = \int n(x, y, z) I(x, y, z) dx dy dz \quad \text{Eq. 3-63}$$

où $n(x,y,z)$ est la densité de molécule dans le jet et $I(x,y,z)$ représente le profil (normalisé) de la distribution du faisceau de protons. Dans nos expériences, le faisceau est centré sur le maximum du jet, maximum qui varie peu sur les dimensions transversales du faisceau.

Ainsi l'expression de l'épaisseur de cible devient :

$$X = \int n(x, y, z) dx \quad \text{Eq. 3-64}$$

Ainsi, à travers cette intégration sur la densité du jet, l'épaisseur X résulte de deux facteurs : le débit total du jet et du facteur de recouvrement entre le jet et le faisceau. Le débit total a été mesuré à partir des dépôts de masse et le facteur de recouvrement est calculé par différentes méthodes : en utilisant un modèle simple avec une densité uniforme dans le jet, en utilisant la distribution angulaire théorique du jet (méthode IF0 et IF0C) et enfin en utilisant directement les profils d'épaisseurs mesurés expérimentalement (méthode optique).

3.3.2 Modélisation simple de la densité du jet

Le modèle simple est basé sur le fait que la distance qui sépare le tube contenant la poudre à évaporer et la ligne du faisceau de protons est assez petite (1 mm). On peut considérer que les molécules évaporées partent du capillaire avec une distribution uniforme, les molécules sortant dans cet espace dans une direction rectiligne suivant une forme cylindrique (figure 3-65).

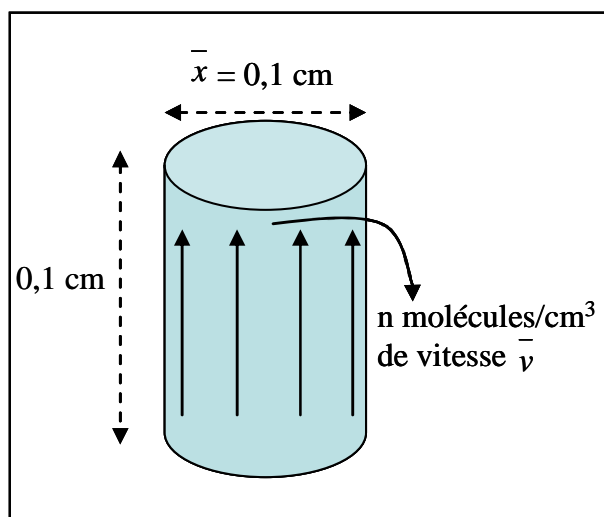


Figure 3-65 : Schéma du modèle simple du jet de vapeur.

L'épaisseur de cible X est calculée en nombre de molécules par unité de surface à partir de l'expression suivante :

$$X = n \bar{x} \quad \text{Eq. 3-65}$$

où \bar{x} est le trajet moyen en cm traversé par le faisceau de protons et n est le nombre de molécules par unité de volume exprimé par :

$$n = \frac{j}{v} = \frac{dN}{dt S v} \quad \text{Eq. 3-66}$$

où v est la vitesse moyenne des molécules, S la section du capillaire et $\frac{dN}{dt}$ est le débit total en nombre de molécules par unité de temps déduit du nombre de molécules déposées par unité de temps sur la plaque de dépôt.

$$X = \frac{1}{v} \cdot \frac{dN}{dt} \cdot \bar{x} \quad \text{Eq. 3-67}$$

Base étudiée	T (°C)	Section efficace ICE (cm ²) modèle simple	Erreur calculée dans le cadre de ce modèle (± cm ²)
Cytosine	180	14,5E ⁻¹⁶	1,2E ⁻¹⁶
Cytosine	187	12,9E ⁻¹⁶	1,1E ⁻¹⁶
Cytosine	187	9,8E ⁻¹⁶	0,8E ⁻¹⁶
Cytosine	194	9,2E ⁻¹⁶	0,7E ⁻¹⁶
Cytosine	203	14,7E ⁻¹⁶	1,2E ⁻¹⁶
Cytosine	203	13,4E ⁻¹⁶	1,1E ⁻¹⁶
Cytosine	214	11,6E ⁻¹⁶	0,9E ⁻¹⁶
Uracile	162	30,3E ⁻¹⁶	1,9E ⁻¹⁶
Uracile	175	31,6E ⁻¹⁶	1,9E ⁻¹⁶
Uracile	175	30,9E ⁻¹⁶	1,8E ⁻¹⁶
Uracile	185	26,7E ⁻¹⁶	1,6E ⁻¹⁶
Thymine	129	31,2E ⁻¹⁶	2,9E ⁻¹⁶
Thymine	148	36,3E ⁻¹⁶	3,2E ⁻¹⁶
Adénine	172	31,7E ⁻¹⁶	2,9E ⁻¹⁶
Adénine	172	27,9E ⁻¹⁶	2,5E ⁻¹⁶
Adénine	172	31,5E ⁻¹⁶	2,9E ⁻¹⁶

Tab. 3-4 : Sections efficaces absolues pour une modélisation simple de la densité du jet gazeux à différentes températures de mesure du taux d'atomes d'hydrogène des quatre bases étudiées.

Nous présentons dans le tableau 3-4 les sections efficaces absolues de capture électronique et les erreurs correspondantes en fonction des températures d'évaporation pour lesquelles nous avons mesuré le taux d'atomes d'hydrogène produits dans la collision entre un faisceau de protons d'énergie 80 keV et le jet gazeux de chacune des bases étudiées. L'erreur présentée dans ce tableau est calculée dans le cadre de cette méthode simple. Elle est basée sur la précision de l'indication de la température qui est de $\pm 1^\circ\text{C}$. Elle est donnée ici à titre indicatif. Nous discuterons la question de l'erreur sur la valeurs absolue lors de la comparaison des différentes méthodes.

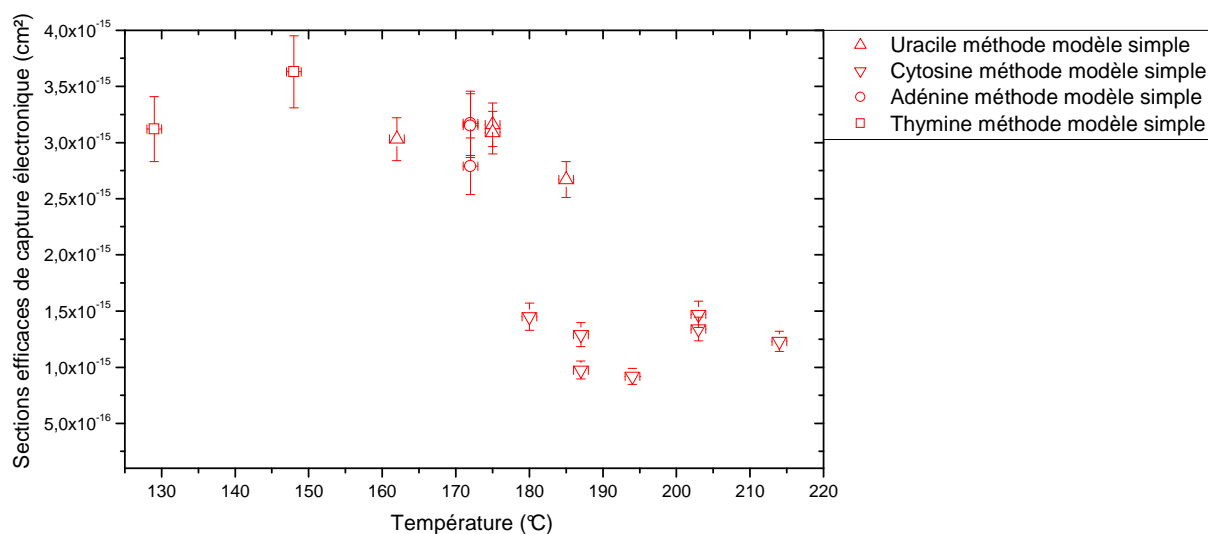


Figure 3-66 : Sections efficaces absolues de l'ionisation par capture électronique dans le cas d'un modèle simple des bases d'ADN (cytosine, thymine et adénine) et d'ARN (uracile) sous l'impact de protons à 80 keV.

On observe que les sections efficaces des trois bases sont d'un ordre de grandeur plus grandes que celles de l'eau dont la section efficace de capture vaut $2,10^{-16} \text{ cm}^2$ [29]. Les valeurs expérimentales sont présentées pour différentes températures (figure 3-66). La section efficace ne dépend pas sensiblement de la température et les différences entre les valeurs mesurées pour une base donnée sont liées aux erreurs expérimentales. La cytosine (111 uma) présente la section efficace la plus faible parmi les quatre bases étudiées. La valeur moyenne calculée sur les différentes valeurs est $(12,3 \pm 0,5)10^{-16} \text{ cm}^2$. Pour l'uracile, la valeur de sa section efficace est beaucoup plus grande, la valeur moyenne sur les différentes mesures vaut $(29,9 \pm 0,9)10^{-16} \text{ cm}^2$. La thymine, dernière base de la famille des pyrimidines, présente une section efficace plus grande que celles des deux autres : $(33,8 \pm 2,2)10^{-16} \text{ cm}^2$. L'adénine (135

uma) présente, quant à elle, une section efficace comparable à celle de l'uracile, elle vaut $(30,4 \pm 1,6)E^{-16} \text{ cm}^2$.

Ces valeurs doivent être considérées en regard du modèle simple utilisé pour calculer le recouvrement de faisceau. En effet, dans ce modèle, nous négligeons tout étalement du faisceau à la sortie du capillaire. Comme nous le savons cela tend à surestimer la densité dans la région de croisement pour le régime d'écoulement intermédiaire. Ainsi, l'épaisseur traversée est sur-estimée et la valeur de la section efficace est ainsi sous-estimée.

3.3.3 Calcul des sections efficaces à partir du profil théorique d'écoulement du régime intermédiaire

3.3.3.1 Calcul de la densité de molécules dans le jet de vapeur

Dans ce paragraphe, la densité est exprimée en fonction des distributions angulaires théoriques du régime intermédiaire :

$$n(x, y, z) = \frac{j(x, y, z)}{v} \quad \text{Eq. 3-68}$$

Si nous notons $P(x,y,z)$ la distribution angulaire du jet, ce profil pouvant être une des quatre fonctions théoriques disponibles $F0$, $IF0$, $F0C$ et $IF0C$:

$$J(x,y,z) = K P(x,y,z)$$

avec

$$\iint j(x, y, z) = \iint KP(x, y, z) dx dz = \frac{dN}{dt} \quad \text{Eq. 3-69}$$

L'épaisseur de cible traversée par le faisceau est donc :

$$X = \frac{1}{v} \frac{dN}{dt} \frac{\int P(x, y, z) dx}{\iint P(x, y, z) dx dz} \quad \text{Eq. 3-70}$$

3.3.3.2 Résultats

Les résultats des calculs sont obtenus avec le profil IF0 et le profil IF0C voir (tableau 3-5 et figure 3-67). Le croisement faisceau/jet se situant à 1mm de l'orifice du capillaire, nous utilisons uniquement les distributions prenant en compte la dimension de l'orifice.

Les valeurs de sections efficaces obtenues avec le profil IF0 sont les plus grandes. Comme nous l'avons vu lors de la comparaison des profils de dépôts avec les distributions théoriques, la fonction IF0 donne une distribution trop large et ainsi la densité dans la région de croisement est sous-estimée. Cela conduit à sur-estimer la valeur de la section efficace.

Base étudiée	T (°C)	Section efficace ICE méthode IF0 (cm ²)	Erreur calculée dans le cadre de ce modèle (± cm ²)	Section efficace ICE méthode IF0C (cm ²)	Erreur calculée dans le cadre de ce modèle (± cm ²)
Cytosine	180	43,2E ⁻¹⁶	3,6E ⁻¹⁶	25,1E ⁻¹⁶	2,1E ⁻¹⁶
Cytosine	187	38,4E ⁻¹⁶	3,2E ⁻¹⁶	22,8E ⁻¹⁶	1,9E ⁻¹⁶
Cytosine	187	28,9E ⁻¹⁶	2,4 E ⁻¹⁶	17,2E ⁻¹⁶	1,4E ⁻¹⁶
Cytosine	194	27,3E ⁻¹⁶	2,2E ⁻¹⁶	16,7E ⁻¹⁶	1,4E ⁻¹⁶
Cytosine	203	43,6E ⁻¹⁶	3,5E ⁻¹⁶	28,1E ⁻¹⁶	2,2E ⁻¹⁶
Cytosine	203	39,7E ⁻¹⁶	3,2E ⁻¹⁶	25,6E ⁻¹⁶	2,0E ⁻¹⁶
Cytosine	214	34,6E ⁻¹⁶	2,7E ⁻¹⁶	24,1 E ⁻¹⁶	1,9E ⁻¹⁶
Uracile	162	89,9E ⁻¹⁶	5,7E ⁻¹⁶	58,6E ⁻¹⁶	3,7E ⁻¹⁶
Uracile	175	93,5E ⁻¹⁶	5,7E ⁻¹⁶	64,2E ⁻¹⁶	3,9E ⁻¹⁶
Uracile	175	91,2E ⁻¹⁶	5,6E ⁻¹⁶	62,6E ⁻¹⁶	3,8E ⁻¹⁶
Uracile	185	78,7E ⁻¹⁶	4,7E ⁻¹⁶	56,3E ⁻¹⁶	3,4E ⁻¹⁶
Thymine	129	92,7E ⁻¹⁶	8,6E ⁻¹⁶	55,4E ⁻¹⁶	5,1E ⁻¹⁶
Thymine	148	10,7E ⁻¹⁵	9,5E ⁻¹⁶	69,9E ⁻¹⁶	6,2E ⁻¹⁶
Adénine	172	94,1E ⁻¹⁶	8,5E ⁻¹⁶	60,1E ⁻¹⁶	5,4E ⁻¹⁶
Adénine	172	82,8E ⁻¹⁶	7,5E ⁻¹⁶	52,8E ⁻¹⁶	4,8E ⁻¹⁶
Adénine	172	93,5E ⁻¹⁶	8,5E ⁻¹⁶	59,7E ⁻¹⁶	5,4E ⁻¹⁶

Tab. 3-5 : Sections efficaces absolues de l'Ionisation par Capture Electronique (ICE) des quatre bases étudiées, uracile, cytosine, adénine et thymine portées à différentes températures d'évaporation et ceci par impact de protons d'énergie 80 keV. Ce tableau reporte les résultats de la méthode IF0 et la méthode IF0C (avec $\delta = 1,5$ nm).

Les valeurs obtenues avec la fonction IF0C sont calculées avec le paramètre $\delta = 1,5$ nm. C'est cette valeur de paramètre qui donnait un bon accord entre les profils calculés à 26 mm et les profils des dépôts.

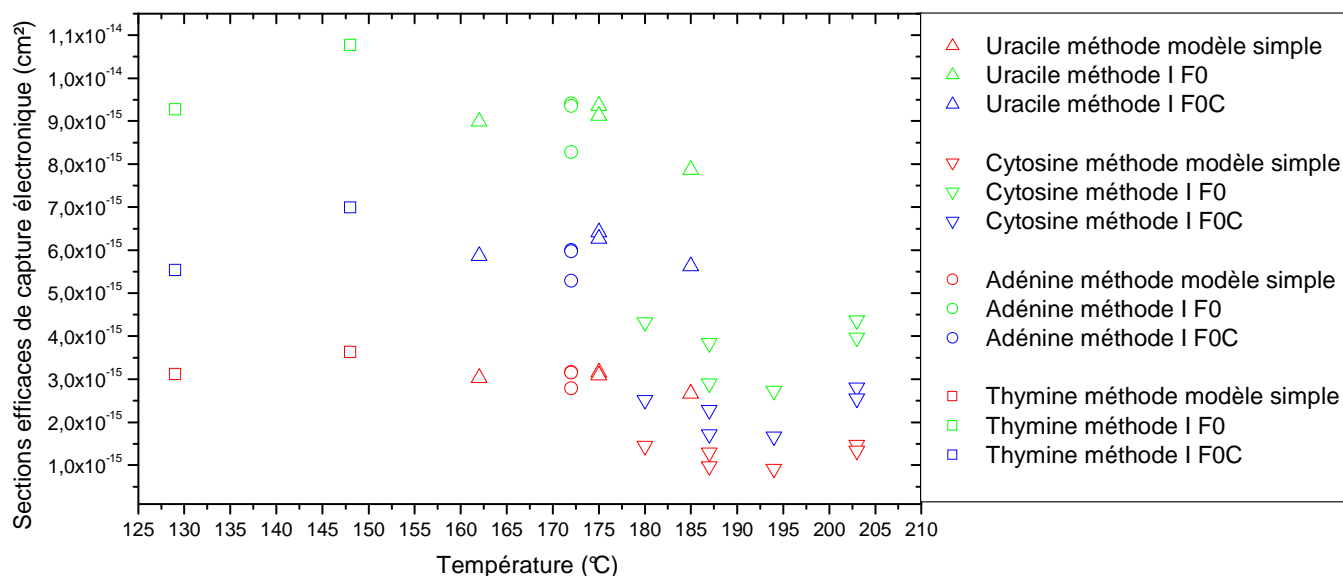


Figure 3-67 : Sections efficaces absolues de l'Ionisation par Capture Electronique (ICE) des quatre bases étudiées, uracile, cytosine, adénine et thymine portées à différentes températures d'évaporation et ceci par impact de protons d'énergie 80 keV. Ce tableau reporte les résultats de la méthode du modèle simple, la méthode IF0 et la méthode IF0C (avec $\delta = 1,5$ nm).

3.3.4 Calcul des sections efficaces à partir du profil d'épaisseur mesuré optiquement

3.3.4.1 Calcul de l'épaisseur à partir des profils des dépôts minces

Dans ce paragraphe, nous allons utiliser le profil d'épaisseur pour déterminer la distribution de la densité au niveau du croisement de faisceau. L'expression du profil de l'épaisseur a été obtenu à une distance $y_0=26$ mm. Nous allons en déduire le profil à n'importe quelle hauteur dans le jet.

Nous reprenons l'expression générale :

$$TN(T,y) = \sigma \cdot X(T,y) \quad \text{Eq. 3-71}$$

où $TN(T,y)$ est le taux de neutre mesuré à la température T , $X(T,y)$ l'épaisseur de cible à la température T . y correspond à la position du centre du faisceau par rapport à l'extrémité du capillaire et σ est la section efficace.

Comme précédemment, compte-tenu de la taille du faisceau et du croisement au centre du jet, l'épaisseur de cible peut s'écrire :

$$X(T, y) = \int n(x, y, 0) dx \quad \text{Eq. 3-72}$$

où $n(x,y,z=0)$ est la densité de molécules par unité de volume, x étant la variable le long du faisceau, y correspondant à la position du centre du faisceau par rapport à l'extrémité du capillaire et $z = 0$ correspondant à la position du capillaire centré latéralement par rapport au faisceau.

Au niveau de la surface du dépôt de faible épaisseur ($y=y_0$), la densité de molécules par unité de volume $n(x, y_0, 0)$ est égale à la densité de molécules par unité de surface et de temps $j(x, y_0, 0)$ divisée par la distance parcourue par les molécules du jet gazeux durant une seconde. Nous avons donc :

$$n(x, y_0, 0) = \frac{j(x, y_0, 0)}{v} \quad \text{Eq. 3-73}$$

Nous avons vu dans l'équation 3-32 que $j(x, y_0, 0)$ est reliée à l'épaisseur de dépôt par unité de temps $e(x, y_0, 0)$. En remplaçant ces données dans l'équation 3-73, l'expression de la densité devient :

$$n(x, y_0, 0) = \frac{K}{v} e(x, y_0, 0) \quad \text{Eq. 3-74}$$

Nous pouvons normaliser le profil au débit total qui a été mesuré.

En effet, nous avons :

$$\iint n(x, y_0, z).dS = \frac{1}{v} \cdot \frac{dN}{dt} \quad \text{Eq. 3-75}$$

D'autre part, l'intégrale du profil d'épaisseur dans le plan perpendiculaire à y est constante quelle que soit la valeur de y. Nous noterons INL cette constante:

$$\iint e(x, y, z).dS = cste = INL \quad \text{Eq. 3-76}$$

Compte tenu de la symétrie cylindrique du jet (figure 3-68), nous avons :

$$INL = \iint e(x, y, z).dS = \int e(x, y, 0).2\pi.x.dx \quad \text{Eq. 3-77}$$

Ainsi,

$$n(x, y_0, 0) = \frac{1}{v} \cdot \frac{1}{INL} \cdot \frac{dN}{dt} \cdot e(x, y_0, 0) \quad \text{Eq. 3-78}$$

Il faut encore s'affranchir de la position verticale pour connaître la densité dans le jet à chaque point. En effet, l'endroit du croisement étant à y=1mm de l'extrémité du capillaire, et non à 26 mm où était placée la plaque de dépôt, nous avons :

$$X(T, y) = \int n(x, y, 0)dx$$

Les molécules se propageant en ligne droite, toutes les longueurs x appartenant au plan $y=y_0$ sont modifiées en $\frac{y}{y_0} \cdot x$ quand on change la hauteur de dépôt.

L'épaisseur de dépôt à une altitude y est ainsi donnée par :

$$e(x, y, 0) = \frac{y_0^2}{y^2} e(x, y_0, 0) \quad \text{Eq. 3-79}$$

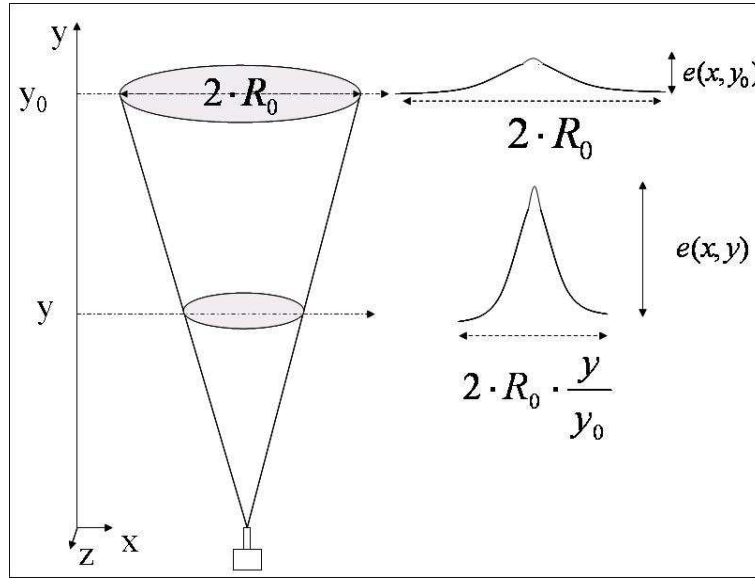


Figure 3-68 : Représentation schématique de l'étape de calcul permettant de s'affranchir de la hauteur y.

Ainsi, l'épaisseur de cible pour un croisement faisceau/jet à la hauteur y est donnée par l'équation suivante :

$$X(T, y) = \frac{1}{v} \cdot \frac{dN}{dT} \cdot \frac{1}{INL} \int e(x, y, 0) \cdot d\left(\frac{y}{y_0} x\right) \quad \text{Eq. 3-80}$$

Et l'on a,

$$\int e(x, y, 0) d\left(\frac{y}{y_0} x\right) = \frac{y_0}{y} \int e(x, y_0, 0) dx \quad \text{Eq. 3-81}$$

Dans notre expérience, la distance de séparation faisceau-capillaire vaut $y=1$ mm, ainsi, le facteur $\frac{y}{y_0}$ vaut $\frac{1}{26}$. Dans la suite nous noterons IL , l'intégrale le long de la direction du faisceau :

$$IL = \frac{y_0}{y} \int e(x, y_0, 0) dx \quad \text{Eq. 3-82}$$

Et l'on a :

$$X(T, y) = \frac{1}{v} \cdot \frac{dN}{dT} \cdot \frac{IL}{INL} \quad \text{Eq. 3-83}$$

3.3.4.2 Résultats

Les sections efficaces déduites par cette méthode sont présentées dans la table 3-6 et reportées dans la figure 3-69 avec les valeurs de sections efficaces déduites par les autres méthodes. Les profils optiques obtenus avec la thymine n'étaient pas utilisables et ainsi les résultats ne sont disponibles que pour la cytosine, l'uracile et l'adénine.

Les valeurs de section efficaces sont plus faibles que celles obtenues par les autres méthodes. L'épaisseur traversée est donc plus importante. Il faut noter la limite de la méthode qui pour les petites valeurs de y tend à concentrer toutes les molécules dans un volume de plus en plus petit.

Base étudiée	T (°C)	Section efficace ICE méthode optique (cm ²)	Erreur calculée dans le cadre de cette méthode (± cm ²)
Cytosine	180	13,2E ⁻¹⁶	1,1E ⁻¹⁶
Cytosine	187	13,0E ⁻¹⁶	1,1E ⁻¹⁶
Cytosine	187	9,8E ⁻¹⁶	0,8E ⁻¹⁶
Cytosine	194	10,5E ⁻¹⁶	0,9E ⁻¹⁶
Cytosine	203	Pas de profil	
Cytosine	203	Pas de profil	
Cytosine	214	Pas de profil	
Uracile	162	23,1E ⁻¹⁶	1,5E ⁻¹⁶
Uracile	175	22,0E ⁻¹⁶	1,4E ⁻¹⁶
Uracile	175	21,5E ⁻¹⁶	1,3E ⁻¹⁶
Uracile	185	14,5E ⁻¹⁶	0,9E ⁻¹⁶
Thymine	129	Pas de profil	
Thymine	148	Pas de profil	
Adénine	172	36,0E ⁻¹⁶	3,3E ⁻¹⁶
Adénine	172	31,7E ⁻¹⁶	2,9E ⁻¹⁶
Adénine	172	35,8E ⁻¹⁶	3,2E ⁻¹⁶

Tab. 3-6 : Sections efficaces absolues de l'ionisation par capture électronique (ICE) de l'uracile, cytosine et l'adénine portées à différentes températures d'évaporation et ceci par impact de protons d'énergie 80 keV.

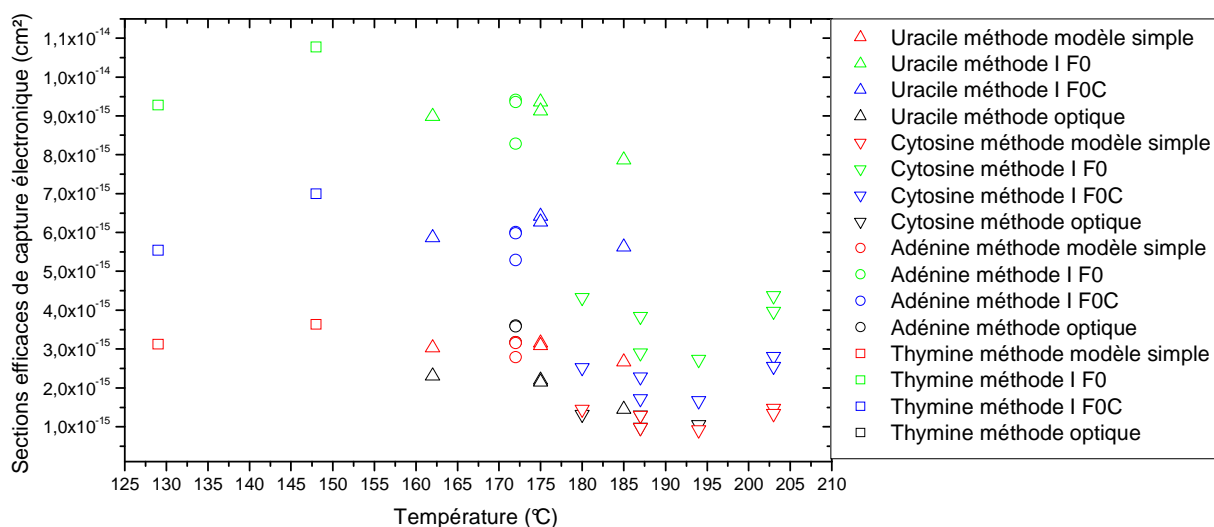


Figure 3-69 : Sections efficaces absolues de l'Ionisation par Capture Electronique (ICE) des quatre bases, uracile, thymine, adénine et cytosine par impact de protons d'énergie 80 keV. Les sections efficaces sont calculées suivant quatre méthodes : méthode de modèle simple, méthode IF0, méthode IF0C (avec $\delta = 1,5$ nm) et la méthode optique.

3.3.5 Bilan et conclusion sur la valeur absolue de la section efficace de capture électronique

La comparaison des différentes méthodes montre l'importance d'une bonne estimation du facteur de recouvrement. Nous avons présenté les résultats avec une méthode qui sous-estime manifestement la densité, comme l'a montré la comparaison aux profils des dépôts.

Par ailleurs, deux autres méthodes sur-estiment la densité au voisinage du capillaire : le modèle simple et la triangulation de la méthode optique qui rend excessive la densité au point de croisement.

Nous recommandons donc la méthode utilisant le profil théorique, ajusté sur les mesures de dépôt à 26 mm.

Compte tenu des écarts obtenus avec les différents modèles, nous pouvons considérer que les valeurs de sections efficaces sont obtenues avec une erreur de ± 20 % dans le cas de la méthode IF0C. Les mesures réalisées avec le spectromètre à mesure de temps de vol

montrent que les molécules ne sont pas dissociées et que l'on travaille effectivement avec une vapeur de la base considérée.

Base étudiée	Cytosine	Uracile	Thymine	Adénine
Section efficace ICE modèle simple (cm ²)	12,3E-16	29,9E-16	33,8E-16	30,4E-16
Section efficace I D modèle simple (cm ²)	32,2E-16	87,7E-16	93,1E-16	81,7E-16
Section efficace totale modèle simple (cm ²)	44,5E-16	11,8E-15	12,7E-15	11,2E-15
Section efficace ICE méthode IF0 (cm ²)	36,5E-16	88,3E-16	99,9E-16	90,1E-16
Section efficace I D méthode IF0 (cm ²)	95,8E-16	25,9E-15	27,6E-15	24,2E-15
Section efficace totale méthode IF0 (cm ²)	13,2E-15	34,8E-15	37,5E-15	33,3E-15
Section efficace ICE méthode IF0C (cm ²)	22,8E-16	60,4E-16	62,7E-16	57,5E-16
Section efficace I D méthode IF0C (cm ²)	59,8E-16	17,7E-15	17,3E-15	15,5E-15
Section efficace totale méthode IF0C (cm ²)	82,6E-16	23,8E-15	23,6E-15	21,2E-15
Section efficace ICE méthode optique (cm ²)	11,6E-16	20,3E-16		34,5E-16
Section efficace I D méthode optique (cm ²)	30,5E-16	59,5E-16		92,8E-16
Section efficace totale méthode optique (cm ²)	42,1E-16	79,8E-16		12,7E-15

Figure 3-7 : Sections efficaces absolues moyennes de l'Ionisation par Capture Electronique (ICE), Ionisation Directe et Ionisation Totale des quatre bases, uracile, thymine, adénine et cytosine par impact de protons d'énergie 80 keV et ceci pour les quatre méthodes : méthode de modèle simple, méthode IF0, méthode IF0C et la méthode optique. Nous recommandons la valeur obtenue par la méthode IF0C avec une erreur de $\pm 20\%$.

Nous pouvons comparer les valeurs obtenues à la section efficace de capture sur l'eau (2.10^{-16}cm^2) par des protons de même vitesse. Nous obtenons des valeurs supérieures d'un facteur 10 au moins.

3.4 Table des figures

Figure 3-1 : Schéma descriptif du principe de la production d'atomes d'hydrogène neutres par impact d'un nombre de protons incidents H^+_{inc} contenant une proportion relativement très faible d'atomes d'hydrogène neutres H^0_{inc} sur une cible gazeuse (base d'ADN ou d'ARN) d'épaisseur X_{jet} .	90
Figure 3-2 : Représentation des échelles de comptage. Durant les portes impaires (a), E0, E1 et E2 indiquent le nombre de protons détectés sur BS1, le nombre de protons et le nombre d'atomes neutres détectés à la fin de la voie respectivement. Durant les portes paires (b), E3 et E4 représentent respectivement le nombre de protons et le nombre d'atomes neutres détectés sur les channeltrons à la fin de la voie.	91
Figure 3-3 : Taux d'atomes neutres détectés par bouffée (buse) de faisceau de protons (80 keV) sur le gaz résiduel durant les portes impaires (a) et les portes paires (b) et leur soustraction (c).	97
Figure 3-4 : Taux d'atomes neutres détectés par bouffée (buse) de faisceau de protons (80 keV) sur l'uracile (174°C) durant les portes impaires (a) et les portes paires (b) et leur soustraction (c).	98
Figure 3-5 : Taux de production d'atomes neutres par rapport au nombre de protons incidents pour l'impact de protons (80 keV) en absence du jet (a) et en présence du jet (b) : contribution durant les portes paires (carré pleins) et des portes impaires (carrés creux). La soustraction des deux contributions donne le taux réel d'atomes neutres produit dans le jet gazeux (c).	99
Figure 3-6 : Positionnement latéral du capillaire par rapport à la ligne du faisceau de protons. Le capillaire ayant un diamètre extérieur plus grand que celui du faisceau de protons est placé de sorte à intercepter ce dernier (position $y = 0,5$), le déplacement latéral du tube présente un plateau minimal de transmission du faisceau dont le milieu représente la position centrée du jet par rapport à la direction du faisceau.	101
Figure 3-7 : Positionnement vertical du capillaire par rapport à la ligne du faisceau de protons. La position latérale étant fixée à 26 mm, le déplacement vertical du tube augmente la fraction du nombre de protons transmise de zéro à l'unité. La position sélectionnée est celle qui correspond à une fraction de 0,5 (0,84 mm dans ce cas).	102
Figure 3-8 : Illustration de la stabilisation de la température du four contenant de l'uracile par la mesure du taux de production d'atomes neutres pour l'impact d'un faisceau de protons à 80 keV sur l'uracile. La décroissance du taux d'atomes neutres pour les cinq derniers cycles indique que le tube s'est vidé.	103
Figure 3-9 : Taux de production d'atomes neutres par rapport au nombre de protons incidents à 80 keV en fonction de la température des 4 bases : uracile, cytosine, thymine et adénine.	104
Figure 3-10 : Taux de production d'atomes neutres par rapport au nombre de protons incidents à 80 keV en fonction du carré de la distance verticale qui sépare la ligne du faisceau de la sortie du capillaire centré, la poudre de l'uracile étant portée à une température de 174°C.	105
Figure 3-11 : Taux de production d'atomes neutres par rapport au nombre de protons incidents à 80 keV en fonction du déplacement latéral du four par rapport à la ligne du faisceau. La poudre de l'uracile étant portée à 174°C, la distance du capillaire par rapport à la ligne de faisceau est de 2 mm.	106
Figure 3-12 : Flux angulaire émis par un élément de volume $dV = dA \cdot dt$ à travers l'orifice d'une cellule de Knudsen de volume V	108

Figure 3-13 : Tube contenant la poudre de base d'ADN et d'ARN. Ayant un rapport diamètre/longueur de 0,1, ce tube représente une cellule de Knudsen non idéale.....	110
Figure 3-14 : Description externe du dispositif expérimental caractérisant le jet gazeux de base d'ADN ou d'ARN.	116
Figure 3-15 : Schéma descriptif de la mesure de dépôt de masse.....	118
Figure 3-16 : Vue de dessus de l'expérience où le cercle représente la section du cylindre du faisceau de bases d'ADN. L'élément d'aire dA est infinitésimal et dans le plan (x, z)	120
Figure 3-17 : Condensation de la vapeur de molécules de thymine portée à une température de 130°C sur une plaque en acier inox de 0,02 mm d'épaisseur, de 60 mm de diamètre, refroidie à une température inférieure à 0°C et située à une hauteur de 26 mm de la sortie du capillaire du four.	123
Figure 3-18 : Pesée de la plaque référence : les points en croix représentent la masse de la plaque référence ou la moyenne des pesées répétitives (carrés creux). La masse moyenne est de $1791,1 \pm 0,4$ mg.....	125
Figure 3-19 : Représentation du pourcentage de molécules qui condensent sur la plaque de dépôt par rapport à celles évaporées du tube contenant la poudre.	126
Figure 3-20 : Taux de dépôt de masse d'uracile (mg/s) en fonction de la température ($^{\circ}\text{C}$). Les droites en pointillées indiquent un changement de régime d'écoulement dans le tube.	127
Figure 3-21 : Taux de dépôt de masse de thymine (mg/s) en fonction de la température ($^{\circ}\text{C}$).	128
Figure 3-22 : Taux de dépôt de masse d'adénine (mg/s) en fonction de la température ($^{\circ}\text{C}$).	129
Figure 3-23 : Taux de dépôt de masse (mg/s) en fonction de la température ($^{\circ}\text{C}$) pour la cytosine.....	130
Figure 3-24 : Taux de dépôt de masse en milligrammes par seconde (mg/s) en fonction de la température ($^{\circ}\text{C}$) pour les différentes bases (échelle linéaire).	132
Figure 3-25 : Taux de dépôt de masse (mg/s) en fonction de la température pour les quatre bases (échelle logarithmique).....	132
Figure 3-26 : Logarithme de la pression de vapeur saturante en fonction de l'inverse de la température pour l'uracile (1), la cytosine (2), la thymine (3) et l'adénine (4).....	134
Figure 3-27 : Exemple d'une photographie des anneaux d'interférences visibles sur un dépôt mince d'uracile (temps de dépôt : $01^{\text{h}}33^{\text{mn}}16^{\text{s}}$, température : 150°C) en lumière blanche à travers une loupe. Les anneaux se resserrent en se rapprochant du centre, ce qui traduit une variation de l'épaisseur en fonction de la distance par rapport au centre des anneaux.....	136
Figure 3-28 : Division en amplitude d'un rayon lumineux par une lame mince	137
Figure 3-29 : Intensité réfléchiée par rapport à celle incidente de chacune des composantes RVB (rouge, verte et bleue) de la lumière blanche.	139
Figure 3-30 : Teintes de couleur de Newton	139
Figure 3-31 : Géométrie de la prise de photo utilisant un appareil photo numérique et une loupe de 15 cm de distance focale.....	140
Figure 3-32 : Codage des couleurs utilisant le système RVB et obtention des intensités des trois composantes de la couleur (rouge, verte et bleue).	141
Figure 3-33 : Détermination des intensités RVB de chaque pixel de la photo et conversion pixel-cm utilisant Matlab.	141
Figure 3-34 : Variation de la composante verte le long d'une droite verticale passant par le centre des anneaux (a) pour l'uracile à 150°C . Les minimas et les maxima de la composante verte de la couleur (b) permettent d'obtenir des valeurs de la différence de marche et de l'épaisseur correspondante (c).....	143
Figure 3-35 : Schéma de l'expérience de la croix noire réalisée avec une lame de spath (CaCO_3).	144

Figure 3-36 : Photographie de la figure d'interférence dite de la « croix noire » (a). Analyse en RVB de cette photo grâce à Matlab le long d'une ligne verticale passant par le centre de la croix. En rouge (respectivement bleu et vert) est représentée la variation de la proportion de rouge (respectivement bleu et vert) dans la figure d'interférence (b).	145
Figure 3-37 : Différence de marche mesurée en fonction de l'ordre d'interférence de la photo de la croix noire. Cette courbe est ajustée à une droite linéaire dont la pente est la longueur d'onde du filtre vert de l'appareil photo.....	145
Figure 3-38 : Différence de marche mesurée en fonction de l'ordre d'interférence de la photo de la croix blanche. Cette courbe est ajustée à une droite linéaire dont la pente est la longueur d'onde du filtre vert de l'appareil photo.....	146
Figure 3-39 : Profil du dépôt à faible épaisseur pour l'uracile à 152°C de 7540 s de temps de dépôt et pour une photo prise à l'aide de l'appareil photo (triangles) et un filtre vert de 541 nm (triangles inversés) respectivement.	147
Figure 3-40 : Analyse d'un dépôt à faible épaisseur d'adénine (1) pour une température 146°C et pour un temps de 14458 s et d'un dépôt à faible épaisseur d'uracile (2) pour une température 157°C et pour un temps de 2360 s.....	148
Figure 3-41 : Profil de dépôt à faible épaisseur normalisé à l'ordre maximal d'interférence K_{\max} = 13, 16,5 et 18 pour l'uracile portée à 150°C, 152°C et 152°C respectivement.....	149
Figure 3-42 : Profil de dépôt à faible épaisseur normalisé par rapport au temps de dépôt en seconde : 5596 s, 7022 s et 7540 s pour l'uracile portée à 150°C, 152°C et 152°C respectivement.....	150
Figure 3-43 : Exemple de profil de dépôt à faible épaisseur normalisé par rapport au temps de dépôt (m/s) pour l'uracile à des températures voisines (°C).	151
Figure 3-44 : Profil de dépôt à faible épaisseur d'uracile normalisé au temps de dépôt (m/s) en fonction de la température (°C).	152
Figure 3-45 : Epaisseur maximale de dépôt d'uracile à faible épaisseur d'uracile (m/s) en fonction de la température (°C).	153
Figure 3-46 : Profil de dépôt à faible épaisseur d'uracile normalisé au temps de dépôt et à l'épaisseur maximale en fonction de la température.	154
Figure 3-47 : Profil de dépôt à faible épaisseur d'adénine normalisé au temps de dépôt (m/s) et à l'épaisseur maximale en fonction de la température (°C).	155
Figure 3-48 : Profil de dépôt à faible épaisseur de cytosine normalisé au temps de dépôt (m/s) et à l'épaisseur maximale en fonction de la température (°C).	156
Figure 3-49 : Photo numérisée d'un dépôt à faible épaisseur de thymine (119°C) montrant un blanchiment précoce dans la région centrale autour de laquelle on ne distingue que trois anneaux de couleur (trois ordres d'interférence).....	157
Figure 3-50 : Analyse de dépôt à faible épaisseur de thymine à une température 119°C et pour un temps de 21293 s.	157
Figure 3-51 : Profil de dépôt à faible épaisseur d'uracile (173°C) normalisé au temps de dépôt (m/s). Les points expérimentaux sont ajustés à l'allure d'une distribution lorentzienne (courbe pointillée).	158
Figure 3-52 : Largeur à mi-hauteur de la fonction lorentzienne ajustée à l'épaisseur normalisée au temps de dépôt en fonction de la température pour les trois bases : uracile (triangles), adénine (cercles) et cytosine (triangles inversés).	160
Figure 3-53 : Aire de la lorentzienne ajustée à l'épaisseur normalisée au temps de dépôt en fonction de la température (échelle linéaire) pour les trois bases : uracile (triangles), adénine (cercles) et cytosine (triangles inversés).	160
Figure 3-54 : Aire de la lorentzienne ajustée à l'épaisseur normalisée au temps de dépôt en fonction de la température (échelle logarithmique) pour les trois bases : uracile (triangles), adénine (cercles) et cytosine (triangles inversés).	161

Figure 3-55 : Masse volumique de dépôt d'uracile en fonction de la température.	162
Figure 3-56 : Masse volumique de dépôt d'adénine en fonction de la température.	163
Figure 3-57 : Masse volumique de dépôt de cytosine en fonction de la température.	163
Figure 3-58 : Schéma descriptif de différentes grandeurs caractérisant le dépôt.	164
Figure 3-59 : Comparaison des valeurs calculées à partir des fonctions F0, IF0 (a), F0C et IF0C (b) avec les valeurs de l'épaisseur de dépôt à la hauteur $y = 26$ mm pour différentes températures d'évaporation de l'uracile. Le diamètre apparent de la molécule est choisi égal à $\delta = 1,5$ nm.	169
Figure 3-59 : Comparaison du profil théorique déterminé pour le régime d'écoulement intermédiaire (ligne solide) avec les profils d'épaisseur de dépôt mesurés optiquement à différentes températures (symboles).	169
Figure 3-60 : Comparaison des valeurs calculées à partir des fonctions F0, IF0 (a), F0C et IF0C (b) avec les valeurs de l'épaisseur de dépôt à la hauteur $y = 26$ mm pour différentes températures d'évaporation de la cytosine. Le diamètre apparent de la molécule est choisi égal à $\delta = 1,5$ nm.	170
Figure 3-61 : Comparaison des valeurs calculées à partir des fonctions F0, IF0 (a), F0C et IF0C (b) avec les valeurs de l'épaisseur de dépôt à la hauteur $y = 26$ mm pour différentes températures d'évaporation de l'adénine. Le diamètre apparent de la molécule est choisi égal à $\delta = 1,5$ nm.	171
Figure 3-62 : Profils calculés avec la fonction IF0C à la température 166°C pour différentes valeurs de δ , diamètre apparent de la molécule. Pour comparaison, on reporte aussi le profil de l'épaisseur de dépôt obtenu avec l'uracile pour une température de 166°C	172
Figure 3-63 : Longueur effective du capillaire en fonction du rapport de la température à la pression pour différentes valeurs du diamètre apparent δ	172
Figure 3-64 : Changement de l'état de charge d'un faisceau incident suite à la collision avec une cible gazeuse.	174
Figure 3-65 : Schéma du modèle simple du jet de vapeur.	177
Figure 3-66 : Sections efficaces absolues de l'Ionisation par Capture Electronique dans le cas d'un modèle simple des bases d'ADN (cytosine, thymine et adénine) et d'ARN (uracile) sous l'impact de protons (80 keV).	179
Figure 3-67 : Sections efficaces absolues de l'Ionisation par Capture Electronique (ICE) des quatre bases étudiées, uracile, cytosine, adénine et thymine portées à différentes températures d'évaporation et ceci par impact de protons d'énergie 80 keV. Ce tableau reporte les résultats de la méthode du modèle simple, la méthode IF0 et la méthode IF0C (avec $\delta = 1,5$ nm).	182
Figure 3-63 : Représentation schématique de l'étape de calcul permettant de s'affranchir de la hauteur y	175
Figure 3-69 : Sections efficaces absolues de l'Ionisation par Capture Electronique (ICE) des quatre bases, uracile, thymine, adénine et cytosine par impact de protons d'énergie 80 keV. Les sections efficaces sont calculées suivant quatre méthodes : méthode de modèle simple, méthode IF0, méthode IF0C (avec $\delta = 1,5$ nm) et la méthode optique.	187

3.5 Bibliographie

1. *Mott et Massey, The theory of atomic collisions, 3rd edition, Oxford at the clarendon press, 1965.*
2. *D. Belkic, Phys. Rev. A, 37 (1988) 55.*
3. *W. Fritch et C. D. Lin, Phys. Rev. A, 26 (1982) 762.*
4. *R. N. Zare, J. Chem. Phys. Rev. 47 (1967) 204.*
5. *L. F. Errea, J. D. Gorfinkiel, A. Macias, L. Mendez, A. Riera, J. Phys. B, 30 (1997) 3855.*
6. *W. Wien, Ann. Physik, 39 (1912) 528.*
7. *G. H. Henderson, Proc. Roy. Soc., (London), A102 (1922) 496.*
8. *E. Rutherford, Phil. Mag., 47 (1924) 277.*
9. *H. Bartels, Ann. Physik, 6 (1930) 957.*
10. *C. J. Reid, et F. M. Harris, Int. J. Mass. Spectrom. Ion Phys., 84 (1988) 33.*
11. *R. H. Hughes, D. B. Kay, C. A. Stigers, E. D. Stokes, J. Chem. Phys., 49 (1968) 2459.*
12. *S. Datz, G. Sundström, C. Biedermann, L. Broström, H. Danared, S. Mannervik, J. R. Mowat et M. Larsson, Phys. Rev. Lett., 74 (1995) 896.*
13. *D. Strasser, L. Lammich, S. Krohn, M. Lange, H. Kreckel, J. Levin, D. Schwalm, Z. Vager, R. Wester, A. Wolf, D. Zajfman, Phys. Rev. Lett., 86 (2001) 779.*
14. *C. Bréchnignac, P. Cahuzac, J. Leygnier, R. Pflaum, J. Weiner, Phys. Rev. Lett., 61 (1988).*
15. *S. Louc, B. Farizon, M. Farizon, M. J. Gaillard, N. Gonçalves, H. Luna, G. Jalbert, N. V. de Castro Faria, M. C. Bacchus-Montabonnel, J. P. Buchet, M. Carré, Phys. Rev. A, 58 (1998).*
16. *H. Tawara et A. Russek, Rev. Mod. Phys., 45 (1973) 178.*
17. *J. F. Williams et D. N. F. Dunbar, Phys. Rev., 149 (1966) 62.*
18. *U. Schryber, Helv. Phys. Acta, 39 (1966) 562.*
19. *U. Schryber, Helv. Phys. Acta, 40 (1967) 1023.*
20. *J. F. Williams, Phys. Rev., 157 (1967) 97.*
21. *J. F. Williams, Phys. Rev., 153 (1967) 116.*
22. *J. F. Williams, Phys. Rev., 150 (1966) 7.*
23. *P. M. Stier et C. F. Barnett, Phys. Rev., 103 (1958) 385.*
24. *C. F. Barnett et P. M. Stier, Phys. Rev., 109 (1956) 896.*
25. *F. J. de Heer, J. Schutten et H. Moustafa, Physica, 32 (1966) 1766.*
26. *L. H. Toburen et M. Y. Nakai, Phys. Rev., 177 (1969) 191.*
27. *Y. M. Fogel, V. A. Ankudinov, D. V. Pilipenko et N. V. Topolia, Soviet Phys. JETP 7 (1958) 400.*
28. *F. Gobet, Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard Lyon 1, 2001.*
29. *F. Gobet, S. Eden, B. Coupier, J. Tabet, B. Farizon, M. Farizon, M. J. Gaillard, M. Carré, S. Ouaskit, T. D. Märk, and P. Scheier, Phys. Rev. A 70 (2004) 062716.*
30. *B. Farizon, M. Farizon, M. J. Gaillard, E. Gerlic, S. Ouaskit, Int. J. Mass. Spectrom. Ion Processes, 144 (1995) 79.*
31. *B. Farizon, M. Farizon, M. J. Gaillard, E. Gerlic, S. Ouaskit, Z. Phys. D, 33 (1995) 53.*
32. *S. Ouaskit, B. Farizon, M. Farizon, M. J. Gaillard, A. Chevallier, N. Chevallier, E. Gerlic, M. Stern, Int. J. Mass. Spectrom. Ion Processes, 139 (1994) 141.*

33. Dushman, S., *Scientific foundations of vacuum technique*, New York, John Wiley & Sons, 2nd edition, 1962.
34. J. L. Margrave, *The Characterization of High-Temperature Vapors*, J. Wiley & Sons, Inc., New York (1967).
35. Knudsen, M., *Ann. Physik.*, 28, 999, 1909.
36. Knudsen, M., *Ann. Physik.*, 29, 179, 1909.
37. Swan, T.H., Mack E., *J. Am. Chem. Soc.*, 47, 2112, 1925.
38. Morecroft, D.W., *J. Chem. Eng.*, 9, 488, 1964.
39. Wiedemann H.G., *Thermochim. Acta*, 3, 355, 1972.
40. DePablo, R. S., *J. Chem. Eng.*, 21, 141, 1976.
41. DeKruif, C.G., *J. Chem. Thermodynamics*, 12, 243, 1980.
42. Hollahan, J., *J. Chem. Educ.*, 39, 23, 1962.
43. Kennard, E.H., *Kinetic Theory of Gases*, McGraw-Hill, New York, 1938.
44. Clausius, P., *Ann. Physik.*, 12, 961, 1932.
45. V. S. Troitskii, *Sov. Phys. - Tech. Phys.*, 7 353 (1962).
46. B. Farizon et al., *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* 101, 287 (1995).
47. K. Wohrer, M. Chabot, R. Fossé, and D. Gardès, *Rev. Sci. Instr.*, 71, 5 (2000) 2025.
48. K. Wohrer et al., *Nucl. Instr. Methods Phys. Res. B* 146, 29 (1998).
49. K. Lilov et al. *Crystal Research and Technology* 21 (1986) 1299.
50. <http://www.lextronic.fr/labjack/labjack.htm>.
51. Thermocouple type K, gaine acier réfractaire AISI 310 (1100°C), TC Direct, code : 405-276.
52. Thermocouple type T, gaine acier inox AISI 321 (400°C), TC Direct, code : 405-376.
53. Balance Mettler Toledo, AG 204 Deltarange, précision 0,1 mg, max 210 g.
54. R.A. Swalin, *Thermodynamics of solids*. New York: John Wiley & Sons, 1972.
55. J.S. Chickos, W.E. Acree, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 31 (2002) 537.
56. S. W. Benson, *Thermochemical Kinetics*, 2nd ed. (Wiley-Interscience, New York, 1976).
57. A.L.F. de Barros, A. Medina, F. Zappa, J.M. Pereira, E. Bessa, M.H.P. Martins, L.F.S. Coelho, W. Wolff, N.V. de Castro Faria, *Nucl. Ins. and Methods in Phys. Res. A* 560 (2006) 219–223.
58. B. Brunetti, G. Della Gatta, V. Piacente, *J. Chem. Eng. Data* 45 (2000) 237.
59. G. Bardi, L. Bencivenni, D. Ferro, B. Martini, C.S. Nunziante, R. Teghil, *Thermochim. Acta* 40 (1980) 275.
60. A.B. Teplitskii, I.K. Yanson, O.T. Glukhova, A. Zielenkiewicz, W. Zielenkiewicz, K.L. Wierzchowski, *Biophys. Chem.* 11 (1980) 17.
61. I.K. Yanson, A.B. Teplitskii, L.F. Sukhodub, *Biopolymers* 18 (1979) 1149.
62. M.J. Nowak, K. Szczepaniak, A. Barski, D. Shugar, *Z. Natureforsch. C: Biosci.* 33C (1978) 876.
63. M. Nabavian, R. Sabbah, R. Chastel, M. Laffitte, *J. Chim. Phys. Phys-Chi. Biol.* 74 (1977) 115.
64. I.K. Yanson, B.I. Verkin, O.I. Shlyarevskii, A.B. Teplitskii, *Stud. Biophys.* 32 (1974) 29.
65. B.C. Romanov, B.I. Sukkhorukov, E.A. Miroshnichenko, Yu. A. Lebedev, 1972, *Fourth International Biophysical Congress*, Abstract E7, (a4/7)b (as quoted in Reference 27).
66. L.B. Clark, G.G. Peschel, I. Tinoco, *J. Phys. Chem.* 69 (1965) 3615.
67. A. Zielenkiewicz, M. Wszelaka-Rylik, J. Poznanski, W. Zielenkiewicz, *J. Solution Chem.* 27 (1998) 235.
68. P.M. Burkinshaw, C.T. Mortimer, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1 (1984) 75.
69. D. Ferro, L. Bencivenni, R. Teghil, R. Mastromarino, *Thermochim. Acta* 42 (1980) 75.

- 70. W. Zielenkiewicz, *J. Chem. Eng. Data* 45 (2000) 626.
- 71. R.M. Stephenson, S. Malanowski, *Handbook of the Thermodynamics of Organic Compounds*, Elsevier, New York, 1987.
- 72. A. Zielenkiewicz, W. Zielenkiewicz, L.F. Sukhodub, O.T. Glukhova, A.B. Teplitskii, K.L. Wierzchowski, *J. Solution Chem.* 13 (1984) 757.
- 73. J.D. Cox, G. Pilcher, *Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds*, Academic Press, New York, 1970.
- 74. Sony, Cyber shot, $f=7.9 - 23.7$ mm, Mpeg movie VX, DSC P93.
- 75. Matlab, Copyright 1984-2006 The Mathworks, Inc., Version 7.2.0.294 (R2006a), January 27, 2006.
- 76. Nakamura et al., *RIKEN Review* 37 (2001) 63 Focused on Nanotechnology in Riken I.
- 77. Wink et al., *Anal. Chem.* 71 (1999) 801.
- 78. Cuypers et al., *Anal. Biochem.* 84 (1978) 56.
- 79. S.K. Allison, *Rev. Mod. Phys.*, 30 (1958) 1137.

Conclusion

L'étude des effets de rayonnements ionisants sur les molécules d'intérêt biologique comme les bases de l'ADN et l'ARN constitue l'activité de plusieurs laboratoires de recherche. L'enjeu principal est de décrire d'une manière quantitative les mécanismes résultant de l'ionisation de ces molécules sous l'effet de l'impact d'électrons, protons, ainsi que d'une grande variété d'ions multichargés. L'objet de cette thèse est l'étude de l'ionisation des molécules de bases d'ADN (cytosine, thymine et adénine) et de l'ARN (uracile) isolées en phase gazeuse par impact de protons dans le domaine de vitesse du pic de Bragg.

Nous avons observé la fragmentation de l'uracile, la thymine, l'adénine et la cytosine, fragmentation résultant de l'ionisation par impact de protons, en utilisant un spectromètre de masse à mesure de temps de vol. Les fragments observés sont caractéristiques des molécules étudiées et on retrouve des mécanismes de fragmentation identiques dans la fragmentation induite par impact d'électrons, d'ions ou de photons. Cependant, la production relative des différents fragments varie suivant le type de projectile et des comparaisons plus précises devront être élaborées.

La mise en œuvre de techniques de détection en coïncidence permet une utilisation originale du spectromètre à temps de vol. Pour chaque fragment chargé détecté dans le spectromètre de masse, nous déterminons l'état de charge du projectile à l'origine de l'ionisation et de la fragmentation de la molécule. Le dispositif permet donc d'observer les spectres de masse de fragments résultant de l'ionisation mais aussi de séparer les deux mécanismes d'ionisation : l'ionisation par capture électronique et l'ionisation directe.

L'ionisation par capture électronique et l'ionisation directe par des protons ont été étudiées pour une cible d'uracile en fonction de la vitesse du projectile. La capture électronique, processus dominant à basse vitesse devient minoritaire à haute vitesse. Les spectres de fragments mesurés pour les quatre bases sont différents quand l'ionisation est provoquée par capture d'un électron ou par ionisation directe. Nous observons que la capture électronique provoque une proportion plus importante de petits fragments. Nous avons observé que le spectre de fragments résultant de l'ionisation par capture électronique ne change pas avec la vitesse du projectile dans le domaine de vitesse considéré.

La partie principale de notre travail est le développement d'une méthode de mesure de la section efficace d'ionisation des bases de l'ADN. Notre méthode s'appuie sur la mesure de

la proportion de protons incidents neutralisés par capture électronique dans une cible d'épaisseur donnée et la mesure de l'épaisseur de cible traversée. L'épaisseur de cible traversée dépend de la densité de molécules dans le jet et du recouvrement entre le jet et le faisceau au point de croisement. Nous avons donc mesuré le débit total et déterminé la distribution angulaire du jet

Nous avons effectué la mesure de la proportion de protons incidents neutralisés dans la cible par capture électronique. Nous avons choisi de réaliser la mesure de la section efficace d'ionisation par capture électronique car notre système de détection permet une identification simple de ce processus. Un système d'échantillonnage du faisceau a permis de s'affranchir des phénomènes parasites : présence d'atomes neutres dans le faisceau incident, capture électronique avec les molécules du gaz résiduel dans la voie de faisceau. Les mesures ont été réalisées pour des protons de 80 keV sur des cibles de différentes épaisseurs. Le taux de production d'atomes d'hydrogène augmente en fonction de la température d'évaporation dans le cas des quatre bases étudiées (uracile, cytosine, thymine et adénine). Il présente une valeur comprise entre 1/1000 et 2/100 suivant l'épaisseur de cible traversée par le faisceau de protons, cette dernière dépendant de la température d'évaporation. Les mesures réalisées avec le spectromètre à temps de vol présentées dans le chapitre 2 montrent que pour les différentes températures étudiées, les molécules présentes dans le jet ne sont pas dissociées.

Dans un deuxième temps, nous avons effectué la mesure du débit total du jet de molécules utilisé comme cible en fonction de la température d'évaporation des molécules. Les molécules sont disponibles sous forme de poudre. Elles sont chauffées dans un four placé sous vide et qui peut être chauffé à différentes températures. A une température donnée, on a un équilibre entre la phase solide et la phase gazeuse. Le four a un petit orifice par lequel peuvent s'échapper des molécules. Cet orifice est équipé d'un capillaire qui permet de former un jet de molécules. Un système de dépôt sous vide est conçu dans le but de mesurer le débit total des molécules issues du capillaire. Les molécules se fixent à leur arrivée sur une plaque refroidie placée à 26 mm dans un plan perpendiculaire au capillaire. Pour un temps de dépôt donné, la mesure de la masse déposée permet de déduire le débit total du jet à une température donnée. Le régime d'écoulement de molécules dans le capillaire est principalement du type intermédiaire dans le domaine de températures où nous avons travaillé. Le taux de dépôt de masse (mg/s) sur la plaque de dépôt présente une évolution exponentielle en fonction de la température, et ceci dans le cas des quatre bases étudiées. Au-delà d'une certaine température (borne supérieure du régime intermédiaire), l'augmentation du taux de dépôt de masse est beaucoup plus importante. Cela correspond au passage au régime d'écoulement visqueux. Nos

résultats ont montré que la thymine est la base qui présente le taux de dépôt le plus élevé et la cytosine le taux le plus faible. Ces mesures permettent de déduire la pression de vapeur saturante et l'enthalpie de sublimation : nos résultats sont en très bon accord avec ceux reportés dans la bibliographie pour les enthalpies de sublimation des quatre bases étudiées.

Enfin, nous avons mesuré la distribution angulaire du jet de molécules. Pour des dépôts de faible épaisseur, la surface présente des anneaux de couleur dont l'analyse optique nous a permis de calculer l'épaisseur absolue du dépôt de molécules. Ces profils d'épaisseur présentent une largeur qui augmente avec la température. Ces mesures ont été réalisées avec l'uracile, l'adénine, et la cytosine ; les dépôts réalisés avec la thymine n'ont pas pu être exploités. L'épaisseur des dépôts est reliée à la distribution angulaire des molécules dans le jet, puisque les molécules une fois sorties du capillaire se propagent en ligne droite sous vide. Les profils d'épaisseur de dépôt mesurés ont été comparés aux profils déduits des distributions angulaires théoriques pour le régime d'écoulement intermédiaire. La distribution théorique simplifiée surestime la largeur des profils pour toutes nos mesures et nous obtenons un bon accord avec la distribution théorique corrigée.

Les sections efficaces absolues sont déduites de ces mesures, quatre méthodes pour décrire le recouvrement jet-faisceau au point de croisement étant présentées. En effet, nous avons calculé ce facteur de recouvrement à partir de l'hypothèse d'une densité uniforme à l'orifice du capillaire, à partir des distributions angulaires théoriques simplifiées et corrigées et prenant en compte la dimension de l'orifice du capillaire.

La comparaison de ces différentes méthodes permet de recommander les valeurs de sections efficaces de capture électronique déduites à partir de la description théorique des profils (modèle avec fonction corrigée), valeurs obtenues avec une erreur de $\pm 20\%$. Les sections efficaces d'ionisation directe et les sections efficaces totales d'ionisation sont déduites à partir des mesures de rapports de branchement présentées dans le chapitre 2.

L'ensemble de ces observations sont reliées à la description de la dose déposée à l'échelle nanométrique. Ces observations doivent être confrontées aux mesures faites pour différents types de rayonnement. Un élément clé pour mettre en œuvre les comparaisons est la capacité à effectuer des mesures de sections efficaces absolues. Nous avons développé une méthode originale pour déterminer la section efficace d'ionisation des bases de l'ADN et de l'ARN par impact de protons, mesure qui, jusque là, n'avait pas été réalisée.

Annexe 3-A1 :

Expression des entités détectées à la fin de la voie en fonction des sections efficaces correspondantes

Indépendamment de la proportion de chacun, deux espèces sont identifiées dans le faisceau : Les protons et les atomes neutres. Deux processus sont aussi observés, l'ionisation directe et la capture électronique, et ceci, dans deux milieux différents, le jet gazeux et le vide résiduel.

Sachant que :

σ_{10}^{jet} : section efficace de capture d'un électron dans le jet gazeux

x : épaisseur du jet

ϵ_{res} : épaisseur équivalente du gaz résiduel dans la voie 2

σ_{10}^{res} : section efficace de capture dans le vide résiduel de la voie 2

σ_{01}^{jet} : section efficace qu'un neutre perd un électron et devienne proton dans la collision entre un faisceau d'atomes d'hydrogène

σ_{01}^{res} : section efficace d'ionisation d'un neutre dans le vide résiduel de la voie 2

Le détail du nombre d'atomes neutres détectés dans :

le jet gazeux : $H_{\text{jet}}^0(U_{\text{pl}}, x) = H_{\text{bj}}^+(U_{\text{pl}}) * \sigma_{10}^{\text{jet}} * x$

le vide résiduel : $H_{\text{res}}^0(U_{\text{pl}}, x) = \{H_{\text{bj}}^+(U_{\text{pl}}) * (1 - \sigma_{10}^{\text{jet}} * x) + H_{\text{inc}}^0 * \sigma_{01}^{\text{jet}} * x\} * \epsilon_{\text{res}} * \sigma_{10}^{\text{res}}$

Le détail du nombre de protons détectés dans :

le jet gazeux : $H_{\text{jet}}^+(x) = H_{\text{inc}}^0 * \sigma_{01}^{\text{jet}} * x$

le vide résiduel : $H_{\text{res}}^+(U_{\text{pl}}, x) = \{H_{\text{bj}}^+(U_{\text{pl}}) * \sigma_{10}^{\text{jet}} * x + H_{\text{inc}}^0 (1 - \sigma_{01}^{\text{jet}} * x)\} * \epsilon_{\text{res}} * \sigma_{01}^{\text{jet}}$

Les termes ci-dessus n'ont pas le même degré d'importance, certains représentant la contribution du deuxième ordre, doivent être négligés (double capture électronique, etc...). Mais, dans un premier temps, nous faisons apparaître tous les termes correspondant aux contributions des deux types de particules, dans les deux cibles pour les deux processus dominants.

Annexe 3-A2

Expression du nombre de protons détectés à la fin de la voie en fonction du nombre de particules incidentes

Sachant que :

H_{inc}^+ est le nombre de protons dans le faisceau traversant le jet

H_{inc}^0 est le nombre d'atomes neutres présents dans le faisceau incident

Nombre de protons détectés pendant les portes paires : ($U_{pl}=0$)

$$[CH^+](0,x) = E3(0,x) = H_{inc}^+ \{ (1 - \sigma_{10}^{jet} * x) (1 - \epsilon_{res} * \sigma_{10}^{res}) \} + H_{inc}^0 \{ (1 - \epsilon_{res} * \sigma_{10}^{res}) * \sigma_{01}^{jet} * x + (1 - \sigma_{01}^{jet} * x) \epsilon_{res} * \sigma_{01}^{res} \}$$

Avec $H_{inc}^+(U_{pl}=0) = H_{inc}^+$

Nombre de protons détectés pendant les portes impaires : ($U_{pl}=u$)

$$[CH^+](u,x) = E1(u,x) = H_{inc}^0 \{ (1 - \epsilon_{res} * \sigma_{10}^{res}) * \sigma_{01}^{jet} * x + (1 - \sigma_{01}^{jet} * x) * \epsilon_{res} * \sigma_{01}^{res} \}$$

Avec $H_{inc}^+(U_{pl}=u) = 0$

Expressions des équations au premier ordre :

$$[CH^+](0,x) = E3(0,x) = H_{inc}^+ \{ 1 - \sigma_{10}^{jet} * x - \epsilon_{res} * \sigma_{10}^{res} \} + H_{inc}^0 \{ \sigma_{01}^{jet} * x + \epsilon_{res} * \sigma_{01}^{res} \}$$

$$[CH^+](u,x) = E1(u,x) = H_{inc}^0 \{ \sigma_{01}^{jet} * x + \epsilon_{res} * \sigma_{01}^{res} \}$$

Annexe 3-A3

Expression du nombre d'atomes neutres détectés à la fin de la voie en fonction du nombre de particules incidentes

Nombre d'atomes neutres détectés pendant les portes paires : ($U_{pl}=0$)

$$[CH^0](0,x) = E4(0,x) = H_{inc}^0 \{ (1 - \sigma_{01}^{jet} * x) (1 - \epsilon_{res} * \sigma_{01}^{res}) \} + \\ H_{inc}^+ \{ (1 - \sigma_{10}^{res} * x) * \epsilon_{res} * \sigma_{10}^{res} + (1 - \epsilon_{res} * \sigma_{01}^{res}) * \sigma_{10}^{res} * x \}$$

Avec $H^+(U_{pl}=0) = H_{inc}^+$

Nombre d'atomes neutres détectés pendant les portes impaires : ($U_{pl}=u$)

$$[CH^0](u,x) = E2(u,x) = H_{inc}^0 \{ (1 - \sigma_{01}^{jet} * x) * (1 - \epsilon_{res} * \sigma_{01}^{res}) \}$$

Avec $H^+(U_{pl}=u) = 0$

Expressions des équations au premier ordre :

$$[CH^0](0,x) = E4(0,x) = H_{inc}^0 \{ 1 - \sigma_{01}^{jet} * x - \epsilon_{res} * \sigma_{01}^{res} \} + H_{inc}^+ \{ \sigma_{10}^{res} * x + \epsilon_{res} * \sigma_{10}^{res} \}$$

$$[CH^0](u,x) = E2(u,x) = H_{inc}^0 \{ 1 - \sigma_{01}^{jet} * x - \epsilon_{res} * \sigma_{01}^{res} \}$$

NOM : TABET (avec précision du nom de jeune fille, le cas échéant) Prénoms : Jean		DATE de SOUTENANCE 7 novembre 2007
TITRE : Irradiation de molécules biologiques (bases de l'ADN et de l'ARN) par impact de protons dans le domaine de vitesse du pic de Bragg (20-150 keV/uma)		
Numéro d'ordre : 216-2007		
DIPLOME DE DOCT.	DOCTEUR- INGENIEUR	DOCTORAT D'ETAT
DOCTORAT DE 3e CYCLE	Spécialité : Interaction Particules de la Matière	
<input checked="checked" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Cote B.I.U. – Lyon : T 50/210/19 / et bis		CLASSE :
RESUME : <p>L'étude de l'ionisation de molécules biologiques, bases de l'ADN et de l'ARN, par impact de protons (20-150 keV/uma) a été l'enjeu de ce travail. Les expériences développées ont permis d'étudier la fragmentation de l'uracile, la thymine, l'adénine et la cytosine sous impact de protons, et de développer une méthode de mesure de section efficace absolue des processus d'ionisation mis en jeu au cours de l'interaction proton-molécule cible.</p> <p>Le dispositif expérimental développé a permis de séparer les contributions des deux processus d'ionisation de la molécule cible : l'ionisation directe et l'ionisation par capture électronique. Les spectres de masses correspondants, analysés événement par événement, ont été mesurés. Pour l'uracile, les rapports de branchement de ces deux processus ont été mesurés en fonction de la vitesse du projectile.</p> <p>Nous avons développé la mesure de sections efficaces absolues pour le processus de capture électronique. Le taux de production d'atomes neutres par rapport au nombre de protons incidents a été mesuré pour les quatre molécules étudiées : uracile, cytosine, thymine et adénine, et ceci, pour différentes températures d'évaporation. Ce taux varie avec l'épaisseur de cible traversée par le faisceau de protons. Un dispositif de dépôt a été développé pour caractériser la densité moléculaire du jet gazeux des bases étudiées. L'étude théorique et expérimentale du débit total d'effusion et du profil du jet gazeux a permis de déduire l'épaisseur de cible traversée par le faisceau de protons. Ainsi, la section efficace absolue d'ionisation des quatre molécules biologiques isolées sous impact de protons d'énergie de 80 keV/uma a été déterminée.</p>		
MOTS-CLES : Molécules biologiques – Fragmentation – Ionisation par capture électronique – Ionisation directe – Rapport de branchement – Densité de molécules – Débit total d'effusion – Section efficace absolue		
Laboratoire de recherche : Institut de Physique Nucléaire de Lyon		
Directeurs de recherches : Michel Farizon		
Président du jury : N.V. de Castro Faria Composition du jury : L. Adoui – F. Chilla – S. Ouaskit – M. Stern		203 pages

